



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12026

Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой в неорганическом анализе

Татьяна Анатольевна Марютина[✉], Елена Юрьевна Савонина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
Москва, Россия, tatiana@maryutina.ru[✉]

Аннотация. Описаны отличительные особенности и основные вехи развития и применения метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) в неорганическом анализе. Под действием асимметричного поля сил, возникающих при планетарном движении разделительной колонки, одна из фаз двухфазной жидкостной системы удерживается в колонке без специального носителя при непрерывном прокачивании второй фазы. Сочетание принципов жидкость-жидкостной экстракции и хроматографии в методе ЖХСНФ позволяет проводить концентрирование, разделение и выделение целевых компонентов из различных матриц за один цикл. Отмечено, что именно российские исследователи в 1986 г впервые в мире предложили использовать метод для разделения неорганических веществ с близкими свойствами. Обзор содержит краткую информацию об аппаратном оформлении метода ЖХСНФ и областях его применения. Приведены отдельные примеры использования метода в аналитической химии неорганических веществ (анализ особо чистых веществ, разделение редкоземельных элементов, радионуклидов, металлов платиновой группы, анализ нефти и технологических растворов). Показано, что метод ЖХСНФ весьма перспективен в анализе широкого спектра образцов и может стать надежным инструментом в арсенале химиков-аналитиков.

Ключевые слова: жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой, противоточная хроматография, вращающиеся спиральные колонки, разделение и концентрирование, РЗЭ (редкоземельные элементы), анализ нефти

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

Посвящается памяти д.х.н., член-корр. РАН Бориса Яковлевича Спивакова.

Для цитирования: Марютина Т.А., Савонина Е.Ю. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой в неорганическом анализе // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 1. С. 88-100. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12026>

Original article

Liquid chromatography with a free stationary phase in an inorganic analysis

Tatiana A. Maryutina[✉], Elena Yu. Savonina

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, tatiana@maryutina.ru[✉]

Abstract. Specific features and main milestones in the development and application of liquid chromatography with a free stationary phase (LCFSP) in an inorganic analysis were described. Under the action of an asymmetric field of forces occurring over the course of the planetary movement of the separation column, one of the phases of the two-phase liquid system was held in the column without a special carrier during continuous pumping of the second phase. The combination of the principles of liquid-liquid extraction and chromatography in the LCFSP method allowed concentrating, separating, and isolating target components from various matrices in one cycle. It was noted that in 1986 Russian researchers were the first in the world to suggest the method



for separating inorganic substances with similar properties. The brief overview contains information on the equipment required for LCFSP and areas of its application. We also provided examples of how the method can be used in analytical chemistry of inorganic substances (analysis of highly purified materials, separation of rare earth elements, radionuclides, and platinum group metals, analysis of oil and technological solutions). It was shown that LCFSP is a promising method for the analysis of a wide range of samples and can become a reliable tool for analytical chemists.

Keywords: liquid chromatography with a free stationary phase, counter-current chromatography, rotating coiled columns, separation and concentration, rare earth elements (REE), oil analysis.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

Dedicated to the memory of Boris Spivakov, DSc in Chemistry, Associate Member of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Maryutina T.A., Savonina E.Yu. Liquid chromatography with a free stationary phase in an inorganic analysis. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 88-100. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12026>

Введение

В конце 1960-х гг. американским ученым Ито [1] был предложен метод противоточной хроматографии (countercurrent chromatography, CCC) для разделения органических и биоорганических веществ в препаративных и полупрепаративных целях. В РФ данный метод известен под названием жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) поскольку, по сути, в разделительной колонке не наблюдается противоточного движения фаз. Напротив, в отличие от других хроматографических методов, в ЖХСНФ неподвижная фаза в разделительной колонке удерживается, не вытесняясь, в виде небольших фрагментов по всей длине колонки за счет планетарного вращения колонки, а не за счет твердого носителя или сорбента. Реализация метода осуществляется в планетарной центрифуге (рис. 1), обеспечивающей синхронное планетарное вращение разделительной колонки вокруг своей оси и вокруг центральной оси устройства (гидродинамический вариант), что позволяет добиться эффективного смешивания фаз хроматографической системы [2]. Разделительная колонка представляет собой тефлоновый или стальной капилляр с внутренним диаметром до 10 мм, спирально намотанный на жесткий цилиндрический сердечник. Одна из фаз двухфазной жидкостной системы (неподвиж-

ная фаза) может удерживаться во вращающейся спиральной колонке (ВСК) за счет воздействия поля массовых сил, возникающего в ней при вращении, при непрерывном прокачивании второй (подвижной) фазы [3]. Подробно теория метода описана в [2-4].

Аппаратурное оформление метода CCC весьма разнообразно и выбирается в зависимости от поставленных аналитических задач и варианта реализации метода. Подробно схемы реализации метода и соответствующее оборудование описаны в [2]. Что касается неорганического анализа методом ЖХСНФ, наибольшее распространение получила схема организации процесса, основанная на планетарном движении ВСК, обеспечивающим стабильное удерживание в ней неподвижной фазы и достаточно интенсивное перемешивание двух фаз, ускоряющее процесс распределения [1].

Наиболее удачным из предложенных устройств, обеспечивающих стабильное удерживание неподвижной фазы в колонке в поле сил, возникающих в ВСК при ее вращении, является планетарная центрифуга, особенности которой подробно описаны ранее [4]. В англоязычной литературе вариант CCC, реализованный в планетарной центрифуге, называют высокоскоростной противоточной хроматографией (high-speed CCC, HSCCC) [5].

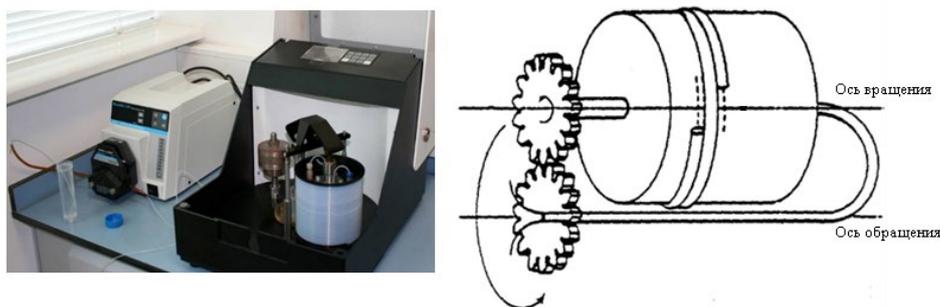


Рис. 1. Фотография планетарной центрифуги (слева) и схема вращения ВСК (справа).
Fig. 1. Photograph of a planetary centrifuge (left) and RCC rotation diagram (right).



д.х.н., член-корр. РАН Борис Яковлевич Спиваков (1941-2022)

В нашей стране метод ЖХСНФ начал активно развиваться с 1986 г. в лаборатории концентрирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) как способ разделения и концентрирования неорганических веществ. Академик Ю.А. Золотов (в то время заведующий лабораторией концентрирования) предложил исследовать принципиальную возможность использования метода ССС для разделения неорганических веществ в рамках кандидатской диссертации Т.А. Марютиной под руководством Б.Я. Спивакова. Тогда же и появилось более корректное с нашей точки зрения название метода – ЖХСНФ, которое используется в русскоязычной литературе. При этом термин ССС употребляется во всех зарубежных изданиях [6].

Таким образом, под руководством Б.Я. Спивакова было положено начало многолетних пионерских исследований в области применения метода ЖХСНФ для раз-

деления неорганических веществ с близкими свойствами с применением двухфазных жидкостных систем сложного состава (экстрагент в органическом растворителе – водный раствор соли, кислоты или комплексообразующего реагента) [7, 8]. Результаты совместных работ лабораторий концентрирования (Б.Я. Спиваков и Т.А. Марютина) и радиохимии ГЕОХИ (Б.Ф. Мясоедов, М.К. Чмутова) позволили впервые в мировой практике предложить использование метода ЖХСНФ для решения радиохимических задач [9].

Институт аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН, С-Петербург) стал основной площадкой в РФ, на которой было сконструировано несколько поколений аналитических планетарных центрифуг с различной организацией планетарного вращения ВСК [10]. Совместно с научной группой Б.Я. Спивакова и Т.А. Марютиной в начале двухтысячных годов в ИАП РАН был разработан экспериментальный вариант проточного



хроматографа с вращающейся спиральной колонкой и спектрофотометрическим детектором.

Детектирование в методе ЖХСНФ может осуществляться двумя способами:

- в режиме off-line путем последовательного отбора фракций элюата на выходе из ВСК и последующего анализа отобранных фракций подходящим методом анализа (в зависимости от поставленной задачи и определяемых компонентов)

- в режиме on-line при подключении ВСК к проточному детектору.

В 2009 году по инициативе отделения аналитической химии ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) нами при участии коллег из Франции (Berthod A.) и Великобритании (Sutherland I.A.) впервые была разработана и опубликована номенклатура и терминология метода ССС [5], позднее переработанная и включенная в главу по методам разделения Оранжевой книги ИЮПАК (Orange Book, сборник аналитической номенклатуры) [11].

В период 1986-2023 годы в ГЕОХИ РАН были разработаны теоретические основы и апробированы варианты практического приложения метода ЖХСНФ в неорганическом анализе, защищено 8 кандидатских и 2 докторских (Т.А. Марютина и П.С. Федотов) диссертации.

Достоинства и недостатки метода ЖХСНФ

Метод ЖХСНФ удачно сочетает в себе достоинства двух наиболее часто используемых для неорганического анализа способов концентрирования и разделения веществ - жидкость-жидкостной экстракции и хроматографии. Именно это и определяет его особенность и обеспечивает следующие возможности:

1) исключение потерь разделяемых веществ за счет взаимодействия с сорбентами;

2) разнообразие используемых двухфазных жидкостных систем (в том числе и водно-полимерных);

3) возможность динамического перемешивания двух фаз внутри колонки, облегчающего массообмен;

4) легкость перехода от одной двухфазной системы к другой;

5) отсутствие проблем заполнения и регенерации колонок;

6) возможность организации различных вариантов элюирования веществ из неподвижной фазы (ступенчатое и/или градиентное);

7) возможность создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе при вращении колонки;

8) возможность изменения объема разделяемых проб от 0,1 до 1000 мл и более.

Метод ЖХСНФ по сравнению с методом ВЭЖХ не позволяет добиться столь высокой эффективности (тысячи теоретических тарелок), но при этом обладает и неоспоримыми преимуществами:

- широкий спектр исследуемых образцов – от сложных и вязких матриц (например, сырая нефть) до особо чистых веществ;

- возможность выделения ультрамалых количеств за счет процесса многоступенчатой экстракции в закрытой системе (тефлоновой колонке).

Успех хроматографического разделения в методе ЖХСНФ во многом зависит от правильности выбора двухфазной жидкостной системы. Основными требованиями к системам являются:

- фазы системы не должны смешиваться между собой;

- неподвижная фаза должна стабильно удерживаться в ВСК;

- система должна обеспечивать коэффициент распределения аналита(ов) достаточный для эффективного разделения.

Ни один другой метод жидкостной хроматографии не может обеспечивать такой высокой емкости разделительной

колонки как ЖХСНФ – объем неподвижной фазы, удерживаемой в колонке, может значительно меняться и достигать более 90% от общего объема колонки. Высокие факторы удерживания неподвижной фазы в колонке дают возможность концентрировать целевые элементы из анализируемого раствора в неподвижную фазу (в большинстве случаев органическую). Из органической фазы сконцентрированные компоненты в дальнейшем элюируются в водную фазу (в ступенчатом и/или градиентном режиме).

Подробно критерии выбора двухфазных жидкостных систем описаны в [4].

Области применения ЖХСНФ в неорганическом анализе

ЖХСНФ необходимо рассматривать как метод, дополняющий классические варианты жидкостной хроматографии, при этом занимающий отдельное место в области неорганического анализа. Среди основных направлений применения метода ЖХСНФ можно выделить следующие:

1. Определение следовых количеств элементов в сложных многокомпонентных растворах. За счет подбора состава фаз системы возможно варьировать значения коэффициентов распределения целевых компонентов, что позволяет концентрировать анализируемые элементы в неподвижной фазе при одновременном сбросе матричных элементов с потоком подвижной фазы. В данном случае метод ЖХСНФ можно рассматривать как эффективный и надежный способ подготовки пробы перед инструментальным определением элементов. В случае концентрирования для определения микропримесей используемая двухфазная система должна обеспечивать количественную реэкстракцию элементов для их последующего определения в водной фазе. Необходимо отметить гибкость применяемого подхода к комбинации хроматогра-

фического разделения с различными способами детектирования (масс-спектрометрией, УФ-спектроскопией и др.).

2. Очистка растворов реагентов и препаративное получение высокочистых веществ. Особенности реализации ЖХСНФ в ВСК позволяют свести к минимуму возможность загрязнения анализируемого раствора из внешних источников (сорбент, материал мембраны, материалы колонки и подводящих путей, растворы применяемых реагентов) – очищаемый или анализируемый раствор контактирует только с фторопластом одним из наиболее инертных из известных материалов.

3. Разделение и концентрирование веществ с близкими свойствами (радионуклиды, редкоземельные элементы). Применение ЖХСНФ в радиохимии является альтернативой использованию многоступенчатого экстракционного процесса разделения в лабораторных условиях.

Особенно интересно использование ЖХСНФ для выделения и концентрирования элементов (в том числе редкоземельных) из нефти и нефтепродуктов. Пожалуй, ЖХСНФ является единственным хроматографическим методом, позволяющим концентрировать микроэлементы из нефтяной фракции (подвижной фазы) в объем водной фазы (неподвижной), удерживаемой в колонке.

В отличие от традиционных хроматографических методов, метод ЖХСНФ позволяет организовать градиент концентрации экстрагента в неподвижной фазе за счет перемешивания внутри ВСК порций растворителя и раствора экстрагента в растворителе. Данная особенность метода открывает новые горизонты его использования.

Следует отметить, что все вышеперечисленные области применения метода ЖХСНФ были предложены в лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН. Ниже будут приведены некоторые при-



меры использования ЖХСНФ для выделения и разделения неорганических компонентов из различных матриц.

Анализ особо чистых веществ. Метод ЖХСНФ впервые был предложен для анализа высокочистых веществ. Для компании Merck (Германия) была разработана методика группового выделения микропримесей редкоземельных элементов (РЗЭ) и показана возможность группового выделения и концентрирования переходных и послепереходных элементов в высокочистом хлориде кальция методом ЖХСНФ. Было показано [12], что применение смесей групповых реагентов гексаметилендитиокарбамина гексаметиленаммония (ГМДТК ГМА), 8 оксихинолина и краун-эфиров, позволяет очищать растворы высокочистых неорганических солей (NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F , NH_4Cl) от примесей K, Fe, Cu, Zn, Co, Cd, Ni, Al, Mn и других элементов.

В качестве экстракционной системы при выделении группы РЗЭ из высокочистого $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ использована система 0.5 М раствор дифенил-(диалкилкарбамоилметил)фосфин оксида (КМФО) в хлороформе – смесь 3 М HNO_3 и 0.1 М HClO_4 [13]. С применением системы $5 \cdot 10^{-2}$ М дигексилдитиофосфат тетрабутиламмония (ДГДТФ ТБА)-хлороформ – 3 М HNO_3 удается количественно извлекать Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, In, Tl из 5%-ного раствора CaCl_2 [14].

Интересен пример применения метода ЖХСНФ для концентрирования и извлечения урана и тория из раствора античного (сверхчистого) свинца в системе 0.01 М раствор тетрафенилметиленидифосфиноксида (ДФО) в хлороформе – 1 М HNO_3 . Для реэкстракции элементов использовали 0.01 М раствор этидроновой кислоты [15, 16]. Концентрирование урана и тория для последующего определения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) позволило на 2-3 порядка снизить пределы обнаружения (по сравнению с прямым инструментальным определением) и

достичь уровня $10^{-10}\%$ масс. при определении этих элементов в образце античного свинца.

Разделение и концентрирование веществ с близкими свойствами. Первые работы, посвященные разделению веществ с близкими свойствами, касались разделения радиоактивных кальция и стронция [6]. Как уже упоминалось выше, метод ЖХСНФ позволил решить многие радиохимические задачи, связанные с разделением радионуклидов. В качестве органической фазы двухфазных жидкостных систем использовали фосфорорганические и азотсодержащие органические соединения, например градиент концентрации три-*n*-трибутилфосфата (ТБФ) в уайт-спирите использован для хроматографического разделения U(VI) и Pu(IV) [17], а N,N'-диметил-N,N''-диоктилгексилэтоксималонамид (ДМДОГЭМА) в додекане – для разделения Am, U, Pu [18] в органическом экстракте ядерного топлива. В качестве подвижной фазы в обоих случаях использовали растворы азотной кислоты.

Известна работа, посвященная отделению радионуклида (Am) от РЗЭ [19] методом ЖХСНФ. Проблема отделения трансплутониевых трехвалентных элементов от лантаноидов обусловлена сходством их химического поведения. Двухфазная система на основе 5,8-диэтил-7-гидроксидодекан-6-оноксима (LIX 63) в гексане использована для отделения следовых концентраций Am от макрокonzентраций ($5 \cdot 10^{-5}$ М) лантаноидов.

Разделение РЗЭ наиболее распространенная область применения ЖХСНФ в неорганическом анализе. Для успешного разделения РЗЭ часто используют хроматографические системы на основе кислых фосфорорганических соединений, обладающих селективностью к РЗЭ: ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) [20], моно-2-этилгексилфосфоновая кислота [21, 22], а также органические реагенты другой природы [4]. Впервые было

Таблица 1. Сравнительные результаты определения элементов (мкг/т) в Тенгизской нефти с использованием различных способов пробоподготовки [26].

Table 1. Comparative results of determination of elements ($\mu\text{g/t}$) in Tengiz oil using various sample preparation methods [26].

Изотоп/элемент	Автоклавное разложение*	Озоление (пробоподготовка по UOP 391-91)**	ВСК**
^{27}Al	< ПО	0.08	3.2 ± 0.6
^{51}V	0.06 ± 0.01	0.03	0.04 ± 0.01
^{53}Cr	0.69 ± 0.14	0.003	0.06 ± 0.01
^{58}Fe	< ПО	0.007	0.017 ± 0.003
^{59}Co	0.006 ± 0.01	0.004	0.014 ± 0.003
^{60}Ni	< ПО	0.004	0.014 ± 0.003
^{63}Cu	< ПО	0.007	1.3 ± 0.3
^{66}Zn	0.14 ± 0.03	0.09	7.5 ± 1.5
^{208}Pb	0.08 ± 0.02	0.04	2.4 ± 0.5
Время анализа	~6 ч	6-20 ч	~30 мин

*масса пробы нефти 0.5 г; ** объем пробы нефти 52 см³

предложено использовать водные растворы неорганических кислот для концентрирования РЗЭ, однако подвижной фазой в этом случае являлась органическая (нефть) [23].

Определение следовых количеств элементов в сложных многокомпонентных растворах.

Анализ нефти и нефтепродуктов. В 2009 году впервые было предложено использовать метод ЖХСНФ в качестве способа пробоподготовки для анализа нефти с целью определения ее элементного состава, включая микроэлементы [24]. Была показана возможность концентрирования и выделения ряда металлов (Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) из легких нефтей и дизельного топлива [25]. В данном случае нефть выступает в качестве подвижной фазы, в то время как разбавленные растворы неорганических кислот – неподвижной. Концентрирование элементов достигается за счет возможности прокачивания неограниченного объема нефти через фиксированный объем экстрагента (неподвижной фазы). Проведенное сравнение результатов содержания элементов в подготовленной Тенгизской нефти (табл. 1), полученных с применением различных способов пробоподготовки (автоклавное разложение, озоление

и концентрирование с применением ВСК), показало, что при использовании концентрирования микропримесей в ВСК во многих случаях были получены более высокие содержания определяемых элементов, что важно при определении «каталитических ядов» (Ni, W, Sn, Co и др.). В качестве неподвижной фазы использовали 0.5 М HNO₃ [26]. Необходимо отметить разницу в условиях пробоподготовки:

- при автоклавном разложении градиентный нагрев (1 ч – 160°C, 1 ч – 180°C, 2 ч – 200°C) с 10 мл HNO₃ (конц);

- озоление при 540°C после предварительного разложения образца в H₂SO₄ (конц.)

- концентрирование в ВСК при 25°C

Известно, что основная часть микроэлементов в нефти присутствует в виде комплексов в ее смолисто-асфальтеновой фракции. При этом определение микроэлементов, содержащихся в значительных концентрациях (до 10⁻³% масс.) не составляет труда, в то время как для определения микроэлементов (в том числе РЗЭ), содержащихся в нефтях в концентрациях до 10⁻⁹% масс., необходимо предварительное концентрирование. Так, в ряде работ по определению РЗЭ в нефтях



проводили анализ лишь их смолисто-асфальтеновой фракции как концентрата РЗЭ, предварительно выделенной из исследуемой нефти [27].

РЗЭ могут находиться в нефти как в виде водорастворимых солей, так и в составе солей органических кислот (нафтеновых, жирных, асфальтогеновых) и комплексных соединений (чаще всего порфиринаты). Вытяжку растворами разбавленных кислот обычно используют для выделения подвижных форм элементов, к которым, в частности, относятся водорастворимые соли. Авторы [23] предполагают, что с помощью водного раствора 0.5 М HNO_3 из нефти происходит выделение элементов, находящихся в виде кислоторастворимых солей.

В лаборатории концентрирования РАН предложен новый комбинированный способ пробоподготовки сырой нефти, в том числе тяжелой, для определения содержания металлов [23, 28]. Способ заключается в сочетании двух вариантов пробоподготовки. Для определения элементов, содержащихся в нефтях в значительных количествах (до $10^{-3}\%$) – V, Ni, Fe, Ca, Al и др. используют автоклавное разложение образца нефти, а для концентрирования микроэлементов (в т.ч. РЗЭ) применяют метод ЖХСНФ. Детектирование образцов можно проводить любым инструментальным методом анализа.

Возможность концентрирования микроэлементов из нефти методом ЖХСНФ позволяет снять ограничение по чувствительности современных методов анализа при определении РЗЭ. Объем анализируемого раствора нефти, прокачиваемого через ВСК, зависит от концентрации присутствующих в ней микроэлементов и от значений коэффициентов распределения элементов в системе нефть – водный раствор кислоты. Чем больше объем нефти, прокачиваемый через колонку, тем больше значение фактора концентрирования элементов в водном растворе кислоты. В отличие от пробоподготовки с

применением автоклавного разложения, использование приема концентрирования делает возможным определение элементов, присутствующих в нефтях в концентрациях ниже предела обнаружения метода анализа.

Метод был апробирован при анализе проб нефтей и нефтепродуктов, отличающихся по своим физико-химическим свойствам [23, 28, 29].

Разделение металлов платиновой группы в различных матрицах. Известно, что металлы платиновой группы обладают очень близкими коэффициентами распределения (D). В хроматографии для улучшения эффективности разделения элементов с близкими значениями D используют градиентное элюирование. Впервые было показано [30], что специфика реализации метода ЖХСНФ позволяет изменять значения D разделяемых компонентов во время процесса разделения за счет создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе. Градиент концентрации реагента в неподвижной фазе достигается в результате возможности удерживания внутри ВСК отдельных порций растворителя (неподвижной фазы) и реагента, с их последующим перемешиванием в ходе эксперимента. При этом колонку последовательно заполняют несколькими порциями: растворитель – раствор реагента в растворителе определенной концентрации – растворитель – раствор реагента другой концентрации (или другого реагента) – растворитель. При вращении колонки и прокачивания через нее подвижной фазы органические сегменты в колонке начинают перемешиваться. При этом скорость перемешивания сегментов зависит от типа растворителя и рабочих параметров вращения колонки. При подборе оптимальных параметров градиент концентрации реагента в неподвижной фазе сохраняется в течение нескольких часов работы ВСК.

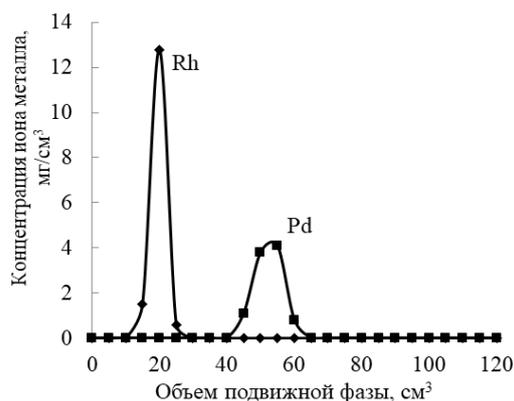


Рис. 2. Разделение Rh и Pd при создании градиента концентрации МТАА в неподвижной фазе системы 0.07 МТАА в толуоле – 6 М HCl – толуол – 1 М HCl. Объем вводимой пробы 10 см³, $\omega=600$ об/мин, F – 0.5 см³/мин [30].

Fig. 2. Separation of Rh and Pd when creating a concentration gradient of МТАА in the stationary phase of the 0.07 МТАА system in toluene – 6 М HCl – toluene – 1 М HCl.

Следует отметить, что ни один другой динамический метод разделения не позволяет формировать градиент концентрации реагента в неподвижной органической фазе в ходе процесса разделения.

На примере модельных растворов Pd(II) и Rh(III) в 6 М HCl впервые был продемонстрирован эффективный способ разделения данных металлов методом ЖХСНФ за счет создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе [30]. Рис. 2 иллюстрирует возможность полного разделения родия и палладия в ВСК с применением градиента реагента в неподвижной фазе в системе 0.7 М метилтриалкиламмоний хлорид (МТАА) в толуоле – 6 М HCl-толуол.

Экспериментальные исследования позволили предложить два принципиально разных способа экстракционного разделения платины(IV) и палладия(II) из технологических хлоридных растворов [31]:

1. за счет изменения состава подвижной фазы (элюента);
2. за счет создания градиента концентрации экстрагента в неподвижной фазе.

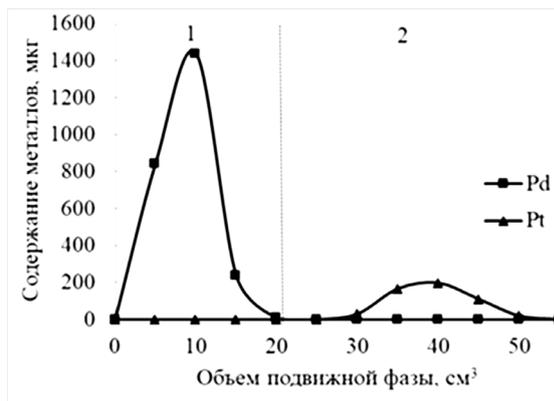


Рис. 3. Разделение Pt(IV) и Pd(II) в ВСК при ступенчатом элюировании [31].

Исходный раствор: 10 см³ 1 М HCl + 30 г/дм³ Cl⁻, [Pd]_{исх} = 250 мкг/см³, [Pt]_{исх} = 50 мкг/см³. Состав неподвижной фазы: 0.05 М МТАА в толуоле. Состав подвижной фазы: 1 – 20 см³ 1 М HCl + 30 г/дм³ Cl⁻, 2 – 25 см³ 1 М NH₂CSNH₂ в 0.5 М HCl.

Fig. 3. Separation of Pt(IV) and Pd(II) in RCC by stepwise elution [31].

За счет создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе можно добиться извлечения платины и палладия из колонки отдельными хорошо разрешенными пиками без взаимных примесей в индивидуальных фракциях. Уменьшение концентрации МТАА в органической фазе приводит к изменению коэффициентов распределения палладия от 110 до 0.014 при практически неизменных коэффициентах распределения платины в процессе экстракции, что делает возможным реэкстрагировать палладий(II) без использования комплексообразующих реагентов – он вымывается из колонки на стадии концентрирования платины. Платина элюируется из колонки при пропуске через нее раствора тиомочевин (рис. 3).

Для разделения и извлечения платины и палладия из технологических хлоридных растворов методом ЖХСНФ впервые было предложено также использовать водные двухфазные системы на основе водорастворимых полимеров, относящиеся к так называемой «зеленой химии». По сравнению с системами экс

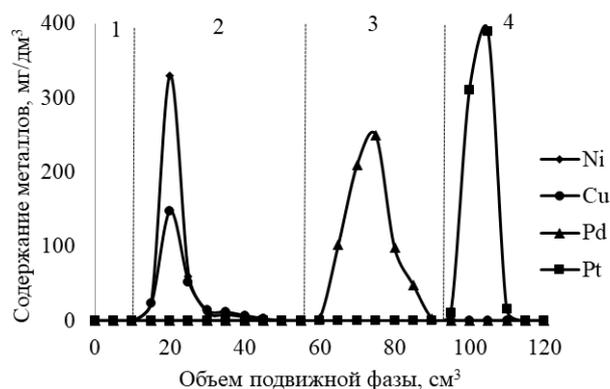


Рис. 4. Отделение Pt(IV) и Pd(II) от Cu(II) и Ni(II) во вращающейся спиральной колонке [32].
Водная двухфазная система: (20% масс ПЭГ-1500 – 20% масс $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в $(0.1 \text{ M HCl} + 50 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl})$. 1 – Модельный раствор в $(0.1 \text{ M HCl} + 50 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl})$, Металлы (мг/дм³): 738 Pd(II), 720 Pt(IV), 507 Cu(II), 342 Ni(II); 2 – 20% масс $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в $(0.1 \text{ M HCl} + 50 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl})$; 3 – 28% масс $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH=5; 4 – 20% масс $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH = 9.

Fig. 4. Separation of Pt(IV) and Pd(II) from Cu(II) and Ni(II) in a rotating coiled column [32].

тракции растворителем водные двухфазные системы более привлекательны с точки зрения охраны окружающей среды и устойчивого развития. Фазообразующие компоненты этих систем являются водорастворимыми, биосовместимыми, нетоксичными и негорючими веществами, практически не имеющими запаха. Предложен простой и эффективный способ извлечения и разделения палладия и платины из технологических растворов с использованием водно-полимерных систем на основе ПЭГ-1500 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в отсутствие каких-либо вспомогательных компонентов [32].

Содержание металлов до и после экстракции определяли методом МС-ИСП.

Использование системы на основе ПЭГ позволяет выделить из анализируемого многокомпонентного раствора макроэлементы (Cu и Ni), которые не переходят в полимерную фазу и могут быть вымыты из колонки вместе с фазообразующим раствором соли, в то время как Pt(IV) и Pd(II) полностью переходят в обогащенную полимером фазу, удерживаемую в ВСК в качестве неподвижной фазы. Разделение экстрагированных платины и палладия может быть достигнуто путем последовательного пропускания

через ВСК соответствующих экстрагирующих растворов: 28 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при pH=5 для Pd и 20 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при pH=9 для Pt (рис. 4). Степень извлечения для Pd(II) составила 100%, для Pt(IV) – 97.2%. Чистота выделенных фракций целевых металлов составила $\geq 99.9\%$.

Заключение

Таким образом, ЖХСНФ является уникальным методом разделения, выделения и концентрирования элементов, в том числе с близкими свойствами, из разнообразных объектов от природных образцов до технологических растворов и сверхчистых веществ благодаря сочетанию характерных особенностей экстракционной хроматографии и многоступенчатой экстракции при проведении процессов разделения и концентрирования в закрытой системе (тефлоновой спиральной колонке).

Необходимо отметить, что метод ЖХСНФ активно развивался в РФ в начале тысячелетия в непростой экономической обстановке и в настоящее время является крайне недооценённым. Метод ЖХСНФ позволяет в лабораторных условиях осуществлять процесс многоступенчатой экстракции и, учитывая развитие российского приборного парка,



может стать надежным инструментом в арсенале химиков, занимающихся анализом практически любых образцов (от объектов окружающей среды и природных ископаемых до особо чистых веществ, пищевых и лекарственных продуктов) на содержание неорганических веществ в следовых и ультранизких концентрациях.

Список литературы/References

1. Ito Y., Bowman R.L. Countercurrent Chromatography: Liquid-Liquid Partition Chromatography without Solid Support, *Science*, 1970; 167: 281-283.
2. Ito Y. Recent advances in counter-current chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 1991; 538: 3-25.
3. Conway W.D. Counter-current chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 1991; 538: 27-35.
4. Rudenko B.A. 100 let chromatographii. M. Nauka Publ., 2003, 739 p. (In Russ.)
5. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., Shpigun O., Sutherland I. Countercurrent chromatography in analytical chemistry (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.*, 2009; 81(2): 355-387.
6. Pavlenko I.V., Bashlov V.L., Spivakov B.YA., Zolotov YU.A. Zhidkost'-zhidkostnaya khromatografiya so svobodnoy nepodvizhnoy fazoy (khromatograficheskaya ekstraktsiya) v neorganicheskom analize. Obzor literatury i eksperimental'naya proverka. *Zhurn. analit. khimii*, 1989; 44(5): 827-833. (In Russ.)
7. Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Bashlov V.L., Pavlenko I.V. Partition countercurrent chromatography in inorganic analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1989; 335(8): 938-944.
8. Maryutina T.A., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya. Application of Countercurrent Chromatography in Inorganic Analysis. Countercurrent Chromatography. Eds. Menet J.-M., Thiébaud D. Chromatographic Science Series. New York, Marcel Dekker Inc., 1999, Vol. 82. Ch. 6. 171-221.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

9. Chmutova M.K., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Myasoedov B.F. Razdelenie ameritsiya (III) i evropiya (III) v sistemakh s nejtral'nymi bidentantnymi fosfororganicheskimim ehkstragentami metodom zhidkostnoj khromatografii so svobodnoj nepodvizhnoj fazoj, *Radiokhimiya*, 1992; 34(6): 56-63. (In Russ.)
10. Knayz'kov N.N., Maryutina T.A. Planetarnayz tcentrifuga dlya metodom zhidkostnoj khromatografii so svobodnoj nepodvizhnoj fazoj, *Nauchnoe priborostroenie*, 2003; 13(3): 52-55. (In Russ.)
11. Maryutina T.A., Savonina E.Yu., Fedotov P.S., Smith R.M., Siren H., Hibbert D.B. Terminology of separation methods (IUPAC recommendations 2017), *Pure Appl. Chem.*, 2018, 90(1): 181-231.
12. Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Tschopel P. Application of countercurrent chromatography to the purification of chemical reagents, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996; 356: 430-434.
13. Ignatova S.N., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Karandashev V.K. Group separation of trace rare-earth elements by countercurrent chromatography for their determination in high-purity calcium chloride, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001; 370: 1109-1113.
14. Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Fedotov P.S., Ignatova S.N., Katasonova O.N., Dahmen J., Wennrich R. Separation of substances in rotating coiled columns: from trace elements to microparticles, *J. Anal. Chem.*, 2002; 57(10): 928-934.
15. Fedyunina N.N., Fedotov P.S., Filosofov D.V., Yakushev E.A. Opredele niye ul'tranizkikh soderzhaniy urana i toriya



- v antichnom svintse metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy posle ikh vydeleniya metodom zhidkostnoy khromatografii so svobodnoy nepodvizhnoy fazoy, *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2018; 84(4): 12-15. (In Russ.)
16. Fedotov P.S., Fedyunina N.N., Filosofov D.V., Yakushev E.A., Warot G. A novel combined countercurrent chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry method for the determination of ultra trace uranium and thorium in Roman lead. *Talanta*. 2019; 192: 395-399. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.071>
17. Litvina M.N., Malikov D.A., Maryutina T.A., Kulyako Yu.M., Myasoedov B.F. Separation of U and Pu by countercurrent chromatography with support-free liquid stationary phase in the TBP-White spirit-nitric acid system, *Radiochemistry*, 2006; 48(3): 284-287. <https://doi.org/10.1134/S1066362206030143>
18. Litvina M.N., Malikov D.A., Maryutina T.A., Kulyako Yu.M., Myasoedov B.F. Separation of U, Pu and Am recovered from mixed oxide (MOX) fuel by countercurrent chromatography, *Radiochemistry*, 2007; 49(2): 162-165. <https://doi.org/10.1134/S1066362207020117>
19. Hoshi H., Tsuyoshi A., Akiba K. High-speed countercurrent chromatography for separation of americium from lanthanides, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001; 249(3): 547-550.
20. Kitazume E., Bhatnagar M., Ito Y. Separation of rare earth elements by high-speed counter-current chromatography, *J. Chromatography A.*, 1991; 538: 133-140.
21. Nakamura Sh., Hashimoto H., Akiba K. Enrichment separation of rare earth elements by high-speed countercurrent chromatography in a multilayer coiled column, *J. Chromatogr. A.*, 1997; 789: 381-387.
22. Tsuyoshi A., Ogawa H., Akiba K., Hoshi H., Kitazume E. High-speed counter-current chromatography using a small coiled column, *J. Liq. Chrom. Rel. Tech.*, 2000; 23(13): 1995-2008. <https://doi.org/10.1081/JLC-100100468>
23. Maryutina T.A., Savonina E.Y., Katsasonova O.N. A combined method of sample preparation for the determination of the element composition of oils, *J. Anal. Chem.*, 2016; 71(11): 1126-1130. <https://doi.org/10.1134/S1061934816110101>
24. Maryutina T.A., Soin A.V., Katsasonova O.N. Counter-current chromatography for oil analysis: retention features and kinetic effects, *J. Chromatogr. A.*, 2009; 1216(19): 4232-4236. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.080>
25. Maryutina T.A., Soin A.V. Novel Approach to the Elemental Analysis of Crude and Diesel Oil, *Anal. Chem.*, 2009; 81(14): 5896-5901. <https://doi.org/10.1021/ac900615t>
26. Soin A.V., Maryutina T.A., Arbuzova T.V., Spivakov B.Ya. Sample preparation in the determination of metals in oil and petroleum products by ICP MS, *J. Anal. Chem.*, 2010; 65(6): 571-576. <https://doi.org/10.1134/S1061934810060043>
27. Gottikh R.P., Vinokurov S.F., Pitsotskii B.I. Rare-earth elements as geochemical criteria of endogenous sources of microelements contained in oil, *Dokl. Earth Sci.*, 2009; 425(1): 325-329. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09020342>
- ²⁸ Savonina E.Yu., Maryutina T.A., Katsasonova O.N. Determination of microelements in oil by combined sample preparation technique, *Inorg. Mater.*, 2017; 53(14): 1448-1453. <https://doi.org/10.1134/S0020168517140151>
29. Savonina E.Yu., Katsasonova O.N., Maryutina T.A. Extraction concentration of the acid-soluble forms of rare earth elements from oils of the Volga-Ural petroleum province using rotating coiled columns, *Inorg. Mater.*, 2022; 58(14): 1479-1483. <https://doi.org/10.1134/S0020168522140126>
30. Maryutina T.A. Use of reagent concentration gradient in the stationary phase for the separation of palladium(II) and rhodium(III) by countercurrent chromatography, *J. Anal. Chem.*, 2009; 64(3): 295-298. <https://doi.org/10.1134/S1061934809030150>



31. Rudik I.S., Katasonova O.N., Maryutina T.A., Spivakov V.Ya. Sravnitel'nyy analiz razdeleniya platiny(IV) i palladiya(II) pri razlichnykh variantakh gradiyentnogo elyuirovaniya, *Analitika*, 2020; 10(3): 196-203. (In Russ.)

32. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system, *J. Chromatogr. A.*, 2021; 1657, 462581. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462581>

Информация об авторах / Information about the authors

Т.А. Марютина – заведующий лабораторией концентрирования, д.х.н., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Е.Ю. Савонина – старший научный сотрудник лаборатории концентрирования, к.х.н., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

T.A. Maryutina – Head of the Concentration Laboratory, Doctor of Chemical Sciences, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia, e-mail: tatiana@maryutina.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5591-2133>

E.Yu. Savonina – Senior researcher of the Concentration Laboratory, Ph.D. in chemistry, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia, <https://orcid.org/0000-0001-7570-4764>

Статья поступила в редакцию 07.09.2023; одобрена после рецензирования 29.11.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 07.09.2023; approved after reviewing 29.11.2023; accepted for publication 06.12.2023.