



УДК543+541

## Эксклюзионная хроматография минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле: механизм «задерживания» кислот, солей и оснований

Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

### Аннотация

Описаны основные принципы нового метода фронтальной препаративной эксклюзионной хроматографии минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистирольном сорбенте NanoNet-381 промышленного производства. Дано объяснение общего для нейтральных сорбентов и ионообменных смол механизма процесса задерживания кислот (acid retardation) и приведены примеры аналогичных по механизму новых процессов задерживания солей и оснований.

**Ключевые слова:** сверхсшитый полистирол, эксклюзионная хроматография, разделение электролитов, задерживание кислот, задерживание солей, задерживание оснований

This paper describes basic principles of a new method of frontal preparative size exclusion chromatography of mineral electrolytes on an industrial neutral nanoporous hypercrosslinked polystyrene sorbent NanoNet-381. Rational explanation of acid retardation mechanism is provided here, which is common for both neutral sorbents and ion exchange resins, and new analogous processes of salt retardation and base retardation are exemplified.

**Keywords:** hypercrosslinked polystyrene, size exclusion chromatography, separation of electrolytes, acid retardation, salt retardation, base retardation

### Введение

Многие промышленные предприятия сталкиваются с проблемой утилизации или разделения концентрированных водных смешанных растворов кислот, солей и оснований. Эта проблема возникает при травлении металлических поверхностей, при щелочном или кислотном выщелачивании руд, в производстве минеральных удобрений, соды и в процессах, связанных с основным неорганическим синтезом. Как правило, образующиеся отходы представляют собой кислотные или щелочные растворы солей свинца, меди, железа, кобальта, титана и других металлов. Экстракция ценных металлов из довольно концентрированных водных растворов кислот и оснований с помощью ионообменных смол малоперспективно по многим причинам, в том числе, из-за неудовлетворительной селективности ионного обмена, сжатия гранул ионита в концентрированных растворах электролитов, что снижает

эффективность работы ионообменной колонны и сокращает срок службы смолы. Быстрое исчерпание обменной емкости ионита при пропускании через него концентрированного раствора электролита и, следовательно, необходимость частой регенерации смолы резко увеличивают стоимость процесса. К тому же каждый цикл регенерации создает минерализованные стоки, которые тоже требуют соответствующей переработки.

Разные подходы были предложены для решения вышеуказанной проблемы. Реальный успех был достигнут в 1957 году, когда Хатч и сотр. [1] предложили метод «задерживания ионов» (ion retardation) на амфотерном ионите «змея в клетке». Вскоре компания Dow Chemical (США) организовала промышленное производство этих материалов под торговой маркой Retardion [2]. На 100 мл колонке, заполненной амфотерным ионитом Retardion-550WQ2 (полимер винилбензил-триметиламмоний хлорида в матрице сульфополистирольного ионита), авторам работы [3] удалось полностью разделить 20 мл смеси 2.0 N  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 1.6 N  $\text{HNO}_3$  на составляющие компоненты.

В 1958 году Нелсон и Краус [4] в теоретическом исследовании коэффициентов активности электролитов в фазе ионита описали хроматографическое разделение смеси 1 н.  $\text{HCl}$  и 16 н.  $\text{LiCl}$  на сильноосновном анионите Dowex 1x10 в  $\text{Cl}^-$ -форме. Как оказалось, проскок соляной кислоты наблюдался только после пропускания 8 колоночных объемов исходного раствора. Авторы объяснили столь сильное задерживание кислоты ее низким коэффициентом активности в фазе анионита.

Пятью годами позже Хатч и Дилон [3] снова описали отделение кислот от их солей на сильноосновном анионите в солевой форме, т.е. в условиях, исключающих ионный обмен. Особенно хорошие результаты были получены на анионите Dowex 1x8. Факт разделения электролитов противоречил известной концепции ионного исключения, согласно которой сильные электролиты исключаются из фазы ионообменника в силу эффекта Донана [5, 6]. Поэтому авторы ввели новый термин «задерживание кислот» (acid retardation), определяющий процесс, в котором кислота движется по колонке медленнее, чем её соль. Процесс задерживания кислот можно проводить при высоких скоростях потока и при повышенной температуре. Он был оптимизирован и, начиная с 1976 года, фирмы Eco-Тес (Канада) [7, 8], Scanacon (Швеция) [9], Gütling (Германия) [10] и другие [11, 12] производят и поставляют установки для переработки в промышленном масштабе концентрированных смешанных растворов кислот и их солей методом задерживания кислот.

Что касается механизма задерживания кислоты, то были высказаны различные предположения, включающие эффект вываливания кислоты в фазу ионита, самоассоциацию молекул кислоты в фазе ионообменника и низкую активность кислоты в солевом растворе. Однако со временем идея взаимодействия кислоты с матрицей анионообменной смолы или с её функциональными группами прочно завладела умами исследователей [13-17], в России даже появился термин «необменная сорбция электролитов». По-видимому, это связано с тем фактом, что кислота не только задерживается на колонке с анионитом, но и элюируется из нее водой с концентрацией, превышающей исходную. Недавно Хамизов и сотр. [16] описали разделение смесей фосфорной кислоты и её солей редкоземельных элементов на анионообменной смоле. Они также наблюдали увеличение концентрации кислоты и солей в разделившихся фракциях и объяснили это явление как сорбцией солей, которые в концентрированных растворах существуют в виде гидратированных ионных пар, так и сорбцией фосфорной кислоты, присутствующей, по предположению авторов, в недиссоциированном состоянии.

Правда, авторы не указали концентрацию кислоты и солей и ничем не подтвердили своё предположение о сорбционном механизме разделения.

Остается только удивляться тому, что за 50 лет, что прошли с момента первых публикаций по задерживанию кислоты, никто и не попытался подтвердить прямыми и независимыми экспериментами предположение об удерживании кислот и солей на анионите в его солевой форме. Результаты такого эксперимента, проведенного нами, приведены на рис. 1, где показана изотерма сорбции соляной кислоты на сильноосновном анионите PCA-433, взятом в Cl-форме. Как видно, сорбция соляной кислоты начинается только тогда, когда её концентрация в воде превышает 5 г-экв/л. Вероятно, при столь высокой концентрации HCl уже может образовываться стабильные ионные пары и даже ковалентно связанные молекулы, которые удерживаются анионитом дисперсионными силами. При меньших концентрациях анионообменник не сорбирует соляную кислоту. Следовательно, наблюдаемое задерживание соляной кислоты при значительно более низких концентрациях кислоты и солей на сильноосновных анионитах в Cl-форме никак нельзя объяснить сорбцией кислоты.

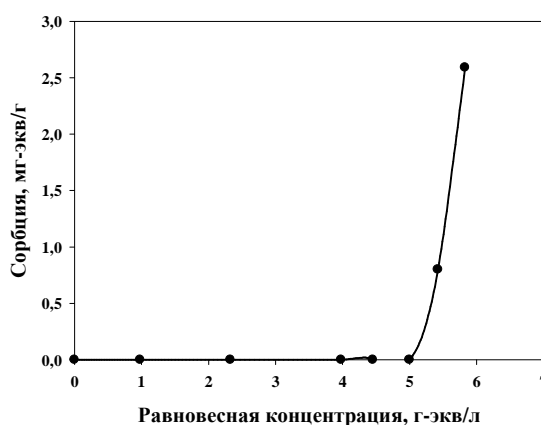


Рис. 1. Изотерма сорбции соляной кислоты на сильноосновном полистирольном анионите Dowex 1x10 в Cl-форме

Анализируя вышеупомянутые работы, мы пришли к твердому убеждению в том, что эффективное отделение кислоты от её соли обусловлено стерической недоступностью части свободного пространства (пор) в зерне гелевого анионита крупным гидратированным катионам металла, а не какими-то связывающими взаимодействиями кислоты со стирол-дивинилбензольной матрицей анионита или его функциональными группами. Иными словами, мы полагаем, что разделение смесей электролитов протекает по механизму эксклюзионной хроматографии. В данной работе обсуждаются причины, обуславливающие эффективное разделение водных концентрированных смесей простейших неорганических электролитов на индивидуальные компоненты методом препаративной эксклюзионной хроматографии как на нейтральном сверхсшитом полистирольном сорбенте, так и на стандартных ионообменных смолах.

## Эксперимент

Все вещества были использованы без дополнительной очистки. Нейтральный сверхсшитый полистирольный сорбент NanoNet-381 (NN-381), сверхсшитый полистирольный слабоосновный анионит MN-170 и сильноосновный гелевый

стирол-дивинилбензолный анионит PCA-433 были предоставлены фирмой-производителем Purolite International (США, Великобритания).

Для проведения хроматографического эксперимента стеклянные колонки (объемом 26, 30 или 44 мл) заполняли водой и набухшими в воде гранулами сорбента диаметром 0.3-0.5 мм. Чтобы избежать размывания хроматографической зоны за счет конвективных потоков, более тяжелый (по сравнению с водой) исходный раствор электролитов подавали в направлении снизу вверх до уравнивания с ним колонки. Мы называем этот эксперимент прямым. Затем электролиты вытесняли из колонки потоком чистой воды (подвижной фазы) в обратном направлении. Это - обратный эксперимент. На всех рисунках кривые проскока в прямом и элюирования в обратном экспериментах разделены пробелом. В обоих экспериментах элюат собирали фракциями по 1.2-1.5 мл, в которых определяли концентрацию каждого электролита титрованием соответствующих ионов. Скорость потока во всех экспериментах составляла 0.8-1.0 мл/мин. Объем выхода ионов ( $BV_{0.5}$ ) определяли по середине фронтов хроматографических зон, селективность процесса рассчитывали для прямого эксперимента как разность между  $BV_{0.5}$  на кривых проскока разделенных компонентов, отнесенную к объему колонки (bed volume, BV). Самоконцентрирование каждого электролита определяли как отношение его максимальной концентрации, найденной во фракциях, к исходной концентрации.

Для получения изотермы сорбции соляной кислоты 0.250 г сухого анионита PCA-433 и 10 мл раствора кислоты известной концентрации встряхивали в закрытой колбе на шейкере при 23 °С в течение 2 часов, а затем концентрацию кислоты во внешнем растворе определяли титрованием раствором NaOH. Величину сорбции рассчитывали как разницу между внесенным количеством кислоты и оставшимся в растворе после контакта с полимером, отнесенную к навеске ионита.

## Обсуждение результатов

Эксклюзионная хроматография разделяет ионы, низкомолекулярные вещества, макромолекулы и частицы в соответствии с их размерами и способностью диффундировать в поры стационарной фазы. Крупные частицы располагаются главным образом в больших порах и межгранульном пространстве. Поэтому они быстро переносятся по колонке потоком подвижной фазы. Более мелкие частицы диффундируют в застойные зоны как больших, так и малых пор, и поэтому достигают выхода из колонки позднее. Однако чтобы использовать этот метод для разделения простейших гидратированных минеральных ионов, диаметр которых составляет 6-10 Å, надо использовать сорбент с малыми порами. Успех, которого мы достигли в разделении электролитов, был обеспечен выбором нанопористого нейтрального сверхсшитого полистирола в качестве стационарной хроматографической фазы.

Сверхсшитый полистирол имеет особую структуру. Его получают интенсивным сшиванием полистирольных цепей в присутствии растворителя, который сольватирует полимерные цепи и препятствует микрофазовому расслоению системы полимер-растворитель. Реакция бифункционального сшивающего агента с фенильными кольцами полистирола приводит к получению жесткой ажурной сетки, образованной взаимоконденсированными жесткими циклами (рис. 2). Полученный таким образом материал представляет собой прозрачный однофазный полимер с пониженной плотностью 0.5-0.7 г/см<sup>3</sup>. Необычно большой свободный объем (вплоть

до  $0.6 \text{ см}^3/\text{г}$ ) на самом деле является пористостью нового типа, поскольку «поры» есть только малые пространства между полистирольными цепями, а не каналы между плотными стенками, образованными полимером. Максимум узкого распределения «пор» по размерам приходится на 1.5-3 нм в зависимости от условий синтеза полимера [18]. Сверхсшитый полистирол совместим с любыми жидкими средами, в том числе с водой, она заполняет внутреннее пространство в полимере, не вызывая его сжатия, поэтому внутреннее пространство в полимере доступно простейшим электролитам, растворенным в воде.

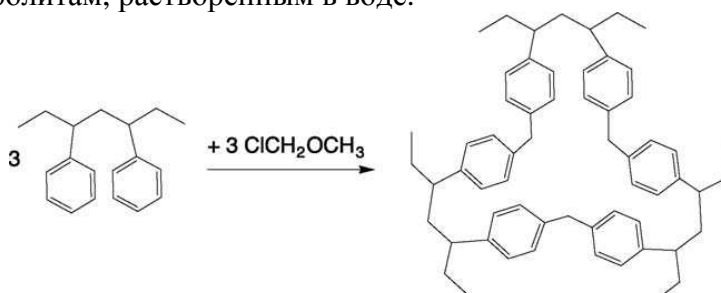


Рис. 2. Принципиальная схема синтеза сверхсшитого полистирола и структура наименьшего ненапряженного цикла в сетке, в которой каждые два фенильных кольца полистирольных цепей соединены метиленовой группой

Прежде чем обсуждать разделение электролитов в рамках представлений об эксклюзионной хроматографии, полагая, что электролиты полностью диссоциированы на составляющие ионы, надо иметь информацию о размерах последних. Такая информация обширна, но, к сожалению, разные физические методы дают разные размеры ионов. К тому же, набор ионов в каждом отдельном исследовании ограничен. В связи с этим в своей работе мы воспользовались данными, опубликованными в работе [19], в которой из измерений электропроводности разбавленных растворов рассчитаны размеры большого числа гидратированных катионов и анионов, что дает возможность сравнивать их между собой.

Разделение электролитов на нанопористом сверхсшитом полистироле. Колонка объемом 44 мл была заполнена набухшими в воде гранулами NN-381 и водой. В этой колонке межгранульный объем составляет 17.6 мл (40% от её общего объема [20]). Поскольку 1 г сухого сорбента при набухании поглощает 1.23 мл воды, общий объем подвижной фазы в колонке равен 36 мл. Через колонку сначала пропустили 3.45 н. раствор  $\text{CaCl}_2$ , а затем элюировали соль чистой водой. Такой же эксперимент был проведен с 3.48 н. раствором соляной кислоты. Кривые выхода и элюирования соли и кислоты приведены на рис. 3. Как в прямом, так и в обратном эксперименте соль выходит раньше кислоты. Действительно, в прямом эксперименте  $\text{CaCl}_2$  выходит с объемом всего 32.5 мл, а кислота – с объемом 35.4 мл, т.е. с объемом, практически равным объему подвижной фазы в колонке. Следовательно, *нейтральный нанопористый сверхсшитый сорбент NN-381 не удерживает ни хлорид кальция, ни соляную кислоту* (с концентрацией 3.48 н.). Важно также, что практически все поры сорбента доступны кислоте, тогда как соль исключается из части малых пор. Это различие обусловлено тем, что гидратированный двухзарядный катион кальция имеет существенно больший радиус  $4.12 \text{ \AA}$ , чем анион хлора ( $3.32 \text{ \AA}$ ). Отметим также, что кривые проскока  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{HCl}$  в результате такой частичной эксклюзии ионов кальция расходятся всего на 7% объема колонки.

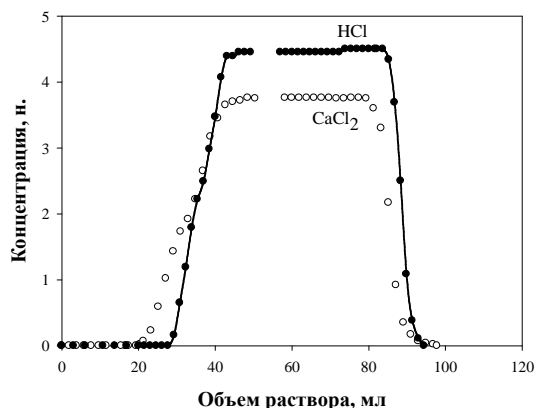


Рис. 3. Кривые выхода и элюции хлористого кальция и соляной кислоты, полученные в отдельных экспериментах на колонке с сорбентом NN-381. Условия экспериментов: колонка объемом 44 мл, скорость потока 0.8 мл/мин

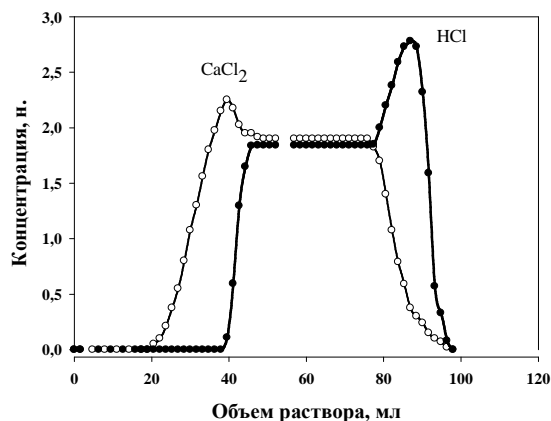


Рис. 4. Кривые выхода и элюции хлористого кальция и соляной кислоты (взятых в виде смеси), полученные на сорбенте NN-381. Условия эксперимента: колонка объемом 44 мл, скорость потока 0.8 мл/мин

Ситуация меняется коренным образом, когда оба электролита одновременно присутствуют в растворе (рис. 4). Теперь  $\text{CaCl}_2$  выходит из колонки раньше, с объемом 22.7 мл, а не 32.5 мл, как в первом эксперименте. Напротив, соляная кислота задерживается в сорбенте и выходит с объемом 43 мл вместо 35.4 мл. В прямом эксперименте фронты соли и кислоты разошлись уже на треть объема колонки. Ещё одно беспрецедентное в хроматографии явление не может не привлечь внимание: оба разделенных компонента выходят из колонки с увеличенной концентрацией. В максимуме концентрационной волны концентрация соли увеличилась в 1.2 раза, а кислоты - в 1.5 раза. Таким образом, смесь соли и кислоты ведет себя в хроматографической колонке принципиально иным образом по сравнению с индивидуальными солью и кислотой.

Согласно принципу локальной электронейтральности, анионы должны двигаться по колонке вблизи своих катионов. Наша система состоит из двух катионов, кальция (гидратированный радиус  $r_{\text{H}}=4.12 \text{ \AA}$ ) и протона ( $r_{\text{H}}=2.82 \text{ \AA}$ ), и общего аниона хлора ( $r_{\text{H}}=3.32 \text{ \AA}$ ). Заметим, что протоны и гидроксил ионы в электрофоретических и хроматографических процессах могут быстро появляться в любой точке водной фазы, где имеется молекула воды, связанная с остальной фазой водородными связями, и где требуется поддержать локальную электронейтральность. Появление положительного или отрицательного заряда на молекуле воды в требуемой точке происходит простым смещением электронов по цепочке водородных связей, так что в эксклюзионных процессах в водных средах катионы гидроксония и гидроксил-анионы не требуют в порах сорбента самостоятельного места [21]. Поэтому в разделении системы  $\text{CaCl}_2$  -  $\text{HCl}$  можно ограничиться рассмотрением поведения только ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ .

В малых порах нанопористого сорбента могут располагаться только те ионы хлора, которые образуются при диссоциации соляной кислоты, т.к. в эти поры свободно помещается и эквивалентное количество протонов. В то же время, в больших порах и в межгранульном пространстве могут находиться хлорид-анионы, принадлежащие как соляной кислоте, так и хлористому кальцию. Возникающее при

этом большое различие концентраций общего для двух электролитов иона хлора между большими и малыми порами, с одной стороны, вынуждает кислоту мигрировать дополнительно в малые поры и там накапливаться, а с другой стороны, выталкивает соль в ещё ббльшие поры и в межгранульную жидкость. Процесс этот продолжается до выравнивания концентрации ионов хлора (а значит и осмотического давления) во всей системе [22]. Важно отметить, что этот процесс приводит одновременно к концентрированию кислоты в фазе сорбента и соли в межгранульном пространстве.

В условиях эксклюзионной хроматографии указанное явление приводит к самопроизвольному увеличению концентраций обоих разделенных компонентов в соответствующих им фракциях элюата. Логичность данного эффекта легко понять в рамках концепции «идеального процесса разделения» [21, 22]. Идеальный процесс разделения – это такой процесс, который не вносит каких-либо дополнительных компонентов в разделенные фракции. К таким процессам относятся перегонка, кристаллизация, рассев. Автоматическим следствием отделения одного компонента от исходной смеси является неизбежное увеличение концентрации оставшегося компонента. Обычно в хроматографии имеют дело с удерживанием вещества на стационарной фазе. Его элюирование требует дополнительного объема подвижной фазы, что приводит к неизбежному увеличению объема хроматографической зоны этого вещества и уменьшению его концентрации. В отличие от всех других видов хроматографии *в эксклюзионной хроматографии вещество не удерживается на стационарной фазе и перемещается по колонке в объеме введенной пробы*. Поэтому эффект *перераспределения компонентов в этом объеме* с увеличением концентрации каждого из разделенных компонентов в соответствующих частях этого объема становится самоочевидным. Действительно, когда хлористый кальций, двигаясь по колонке быстрее соляной кислоты, покидает смешанную хроматографическую зону, зона кислоты сжимается, и концентрация оставшейся в ней соляной кислоты автоматически возрастает. Со своей стороны зона хлористого кальция, освобождаясь от кислоты, также сжимается.

Процесс задерживания кислоты. Стремление системы к выравниванию концентрации иона, общего для данной пары электролитов, во всех частях подвижной фазы не только способствует самоконцентрированию обоих компонентов в разных частях перемещающейся хроматографической зоны, но и значительно увеличивает селективность разделения.

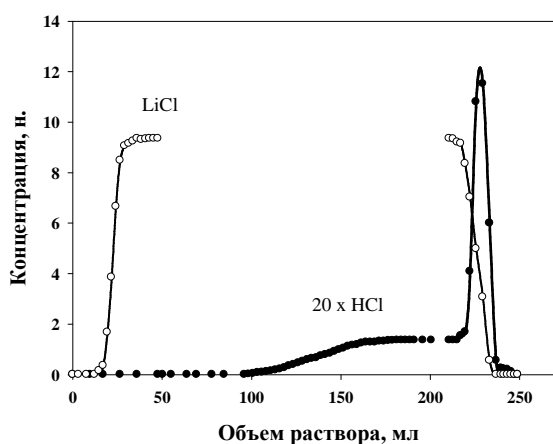


Рис. 5. Хроматограмма разделения смеси 9,3 н. LiCl и 0,07 н. HCl, полученная на колонке с NN-381. На графике концентрация кислоты увеличена в 20 раз. Условия эксперимента: объем колонки 28 мл, скорость потока 1,2 мл/мин

На рис. 5 показана хроматограмма разделения смеси, концентрированной по LiCl (9.3 н.) и разбавленной по HCl (0.07 н.). Сильный градиент концентрации общего хлорид-иона «высаливает» соляную кислоту в самые малые поры, где она накапливается до тех пор, пока концентрация ионов хлора там не станет близкой к концентрации соли во внешнем растворе, т.е. одинаковой во всех частях водной подвижной фазы. Поэтому проскок кислоты наступает только после пропускания 4 колоночных объемов исходного раствора. Мы с полным основанием можем называть этот процесс «задерживанием кислоты», хотя речь здесь не идет о каком-либо специфическом («удерживающим») взаимодействии кислоты с нейтральным полимером.

Процесс задерживания основания. Интересны результаты разделения смеси LiCl и LiOH. Можно ожидать, что в разбавленной до 0.5 н. смеси все составляющие её ионы сильно гидратированы. Общий для обоих электролитов ион лития имеет наибольшие размеры и должен главным образом определять скорость движения по колонке фронтов как LiCl, так и LiOH. Действительно, оба фронта появляются на выходе из колонки раньше мертвого объема, при этом фронты соли и основания все же несколько расходятся - на 0.1 объема колонки (рис. 6). Однако селективность разделения соли и основания возрастает почти в 20 раз, если увеличить концентрацию соли до 3.5 н. (рис. 7). Очевидно, при больших суммарных концентрациях электролитов меньшее по объему основание LiOH вынуждено концентрироваться в малых порах, не доступных гидратированным ионам LiCl. (Выше говорилось, что гидроксил-анион представляет собой депротонированную молекулу воды и не нуждается в отдельном пространстве, в отличие от анионов хлора).

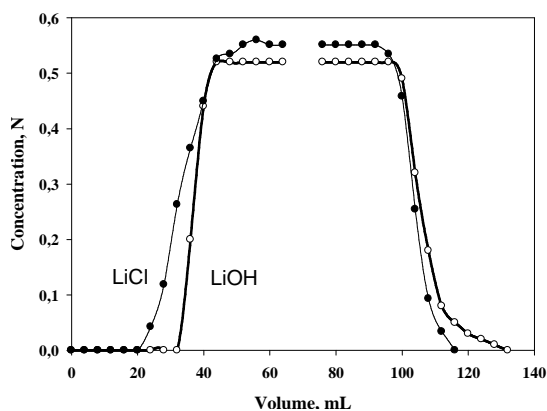


Рис. 6. Разделение смеси 0.50 н. LiCl и 0.53 н. LiOH. Условия эксперимента: колонка объемом 30 мл, скорость потока 1 мл/мин

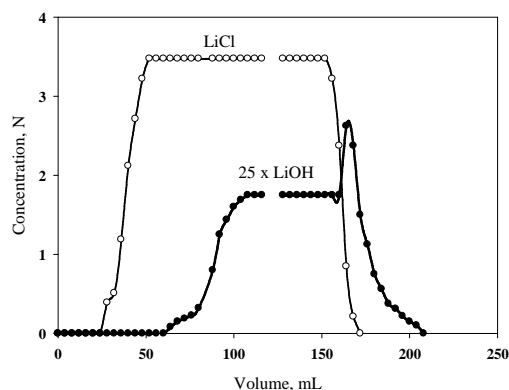


Рис. 7. Разделение смеси 3.5 н. LiCl и 0.07 н. LiOH. Условия эксперимента: объем колонки 30 мл, скорость потока 1 мл/мин. На графике концентрация LiOH увеличена в 25 раз

Процесс задерживания солей. Приведенные выше объяснения механизма «задерживания кислоты» и «задерживания основания» дают все основания предполагать, что аналогичным образом можно добиться и «задерживания соли». Первый пример такого эффекта представлен на рис 8. Он связан с проблемой отделения малых количеств хлористого аммония от концентрированного раствора сульфата аммония, возникающей в производстве капролактама. В этом процессе большие количества серной кислоты превращают в сульфат аммония, в дальнейшем



используемый в качестве кристаллического азотного удобрения. (Следы хлористого аммония вызывают коррозию аппаратуры и обуславливают гигроскопичность удобрения). В хроматографической колонке тенденция к выравниванию концентрации общего иона аммония заставляет малые ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$  накапливаться в тонких порах сорбента, которые остаются недоступными для крупных сульфат-ионов. Мы рассматриваем явный эффект «задерживания соли»  $\text{NH}_4\text{Cl}$  как прямое доказательство нашей интерпретации механизма нового процесса разделения электролитов на нейтральном сорбенте, как чисто эксклюзионного процесса.

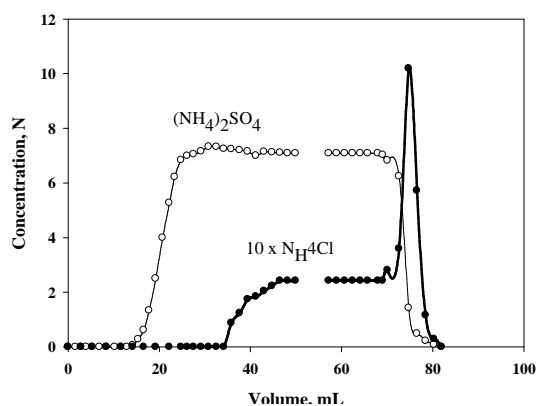


Рис. 8. Разделение концентрированной смеси 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 40%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  
Условия эксперимента: колонка объемом 28 мл, скорость потока 1 мл/мин.  
На графике концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  увеличена в 10 раз

Процесс «задерживания кислоты» на анионообменной смоле. Теперь надо ответить на вопрос, почему сильноосновный анионит отделяет кислоту от её соли, и какова роль функциональных групп в этом разделении электролитов. Мы полагаем, что разделение этих электролитов на анионите также протекает по механизму эксклюзионной хроматографии. Чтобы убедиться в правоте этого утверждения, достаточно сравнить хроматограммы разделения смеси  $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ , полученные на нейтральном сверхсшитом сорбенте NN-381 (рис. 4), на сильноосновном анионите PCA-433, взятом в хлоридной форме (рис. 9), и на сверхсшитом слабоосновном анионите MN-170 также в  $\text{Cl}^-$ -форме (рис. 10). Как видно, профили всех компонентов совершенно идентичны. Хроматограмма смеси хлорид кальция-соляная кислота с точно таким же профилем кривых выхода и элюции была получена ранее и на углеродном сорбенте D-4609 - карбонизате сверхсшитого полистирола [23]. Анионит PCA-433 разделяет данную смесь отнюдь не лучше, чем нейтральный и низкоосновный сорбенты. Задержка кислоты на PCA-433 никак не связана с её сорбцией, поскольку в интервале концентраций 3-5 н. соляная кислота не удерживается анионитом, как это следует из рис. 1. Совершенно очевидно, что тип функциональных групп, их наличие или их отсутствие в материале стационарной фазы никак не влияет на характер разделения указанной смеси. Действительно, разделение смеси  $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$  на сверхсшитом анионите MN-170 протекает даже с более высокой эффективностью, фронты расходятся на 40% объема колонки (вместо 30 % для PCA-433), а концентрация соли и кислоты в максимумах концентрационных волн возрастает в 1.36 и 1.75 раза соответственно, (вместо 1.23 и 1.6 раз).

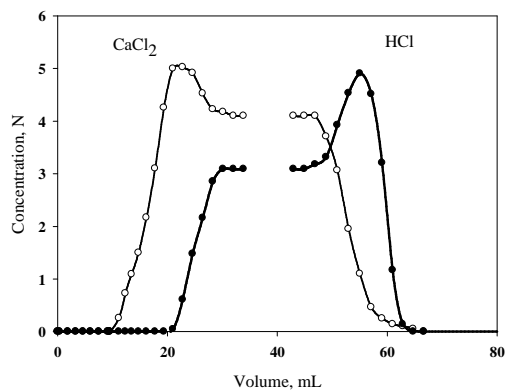


Рис. 9. Кривые выхода и элюирования смеси  $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ , полученные на 4 колонке с сильноосновным анионитом PSA-433, взятом в хлоридной форме. Условия эксперимента: объем колонки 26 мл, скорость потока 1 мл/мин

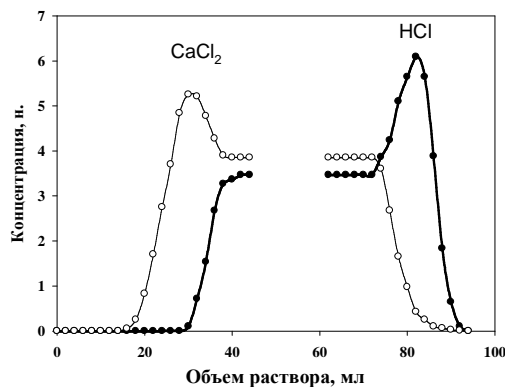


Рис. 10. Кривые проскока и элюирования смеси  $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ , полученные на колонке, заполненной низкоосновным анионитом MN-170. Условия эксперимента: колонка 28 мл, скорость потока 1 мл/мин

Эксклюзионный механизм хорошего разделения солей и кислот именно на сильноосновных анионитах типа PSA-433, АВ-17х8 или Dowex 1х10 становится понятным в свете того обстоятельства, что хлорметилирование стирол-дивинилбензолной матрицы будущих анионитов (промежуточная стадия их синтеза) сопровождается побочной реакцией интенсивного сшивания полистирольных цепей, которая значительно увеличивает реальную степень сшивания (по сравнению с номинальным содержанием ДВБ) конечной сетки. По-видимому, при набухании в воде таких анионитов в их сетке возникают полости, размер которых соизмерим с размерами гидратированных катионов и анионов. А четвертичные аммонийные группы в матрице нужны только для того, чтобы обеспечить достаточное набухание сорбента в водной среде и снизить колебания его объема при переходе от воды к кислым растворам и наоборот.

## Заключение

Новый метод разделения водных концентрированных смешанных растворов электролитов на индивидуальные компоненты препаративной фронтальной эксклюзионной хроматографией на нейтральном сверхсшитом нанопористом полистирольном сорбенте представляет несомненный научный и практический интерес. С препаративной точки зрения метод интересен тем, что его возможности гораздо шире возможностей известного метода задерживания кислот на анионите. Последний позволяет разделять только смеси кислоты и её соли, тогда как на сверхсшитом сорбенте можно разделять кислоты, соли и основания в любой их комбинации. Залог успешного разделения – различие в размерах разделяемых гидратированных ионов. Данный метод не требует использования каких-либо химических реагентов и не создает минерализованных стоков. Сорбент устойчив в агрессивных средах, он не меняет объем при переходе от концентрированных растворов электролитов к воде и обратно.

## Список литературы

- 1 Hatch J.A., Dillon H.B., Smith H.B., Preparation and use of Snake-Cage polyelectrolytes // *Ind.&Eng. Chem.* 1957 V. 49 P. 1812-1819.
2. Dow Chemical Co., Midland, Mich., Tech. Service Bull. 164-62, "Ion Retardation".
3. Hatch J.A., Dillon H.B., Acid Retardation. A simple physical method for separation of strong acids from their salts // *Ind.&Eng. Chem., Process Design and Development* 1963 V. 2 № 4 P. 253-263.
4. Nelson F., Kraus K.A., Activity coefficients of some electrolytes in the resin // *J. Am. Chem. Soc.* 1958 V. 80 P. 4154-4161.
5. Helfferich F., Ion Exchange, 1962, McGraw-Hill, N.Y., P. 134.
6. Wheaton R.M., Bauman W.C., Ion Exclusion. A unit operation utilizing ion exchange materials // *Ind.&Eng. Chem.* 1953 V. 45 P. 228-234.
7. Brown C.J., Russer A., Sheedy M., New ion exchange possesses for brine purification, 8th World Salt Symposium, by R.M. Geertman, 2000, V. 1
8. Brown C., Mixed acid recovery with the apu<sup>TM</sup> acid sorption system Prosep Technologies, Eco-Tec Inc., Pickering, Ontario, TP 147.
9. www.Scanacon.com
10. www.gütling.com
11. Götzelmann W., Hartinger L., Gülbas M., Teil 1, Metalloberfläche, 1987 V. 41 P. 208-212; Teil 2, Metalloberfläche, 1987, V. 41, P. 315-322.
12. Neumann S., Fries G., Clean Water, Lanxess Deutschland GmbH.
13. Soldatov V.S., Polhovskiy E.M., Sosinovich. Z.I., Non-exchange sorption of electrolytes by ion exchangers. I. Sorption of hydrochloric and perchloric acids and their sodium salts by Dowex 1x8 resin // *React.&Funct. Polym.* 2004 V. 60 P. 41-48.
14. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L., Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte // *React.&Funct. Polym.* 1999, V. 1, P. 213-225.
15. Brown C.J., Recovery of stainless steel pickle liquors: purification vs. regeneration, Technical paper, 158.
16. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Болотоков А.А., Хамизов С.Х., Жигулева Т.И., Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы* 2012 Т. 12 Вып. 1 С. 29-39.
17. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Подгорная Е.Б., Дупнайкин П.А., Основные закономерности разделения электролитов методом «Удерживания кислоты» (Acid retardation). 1. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2011 Т. 11 С. 77-88.
18. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials*, Elsevier, 2011.
19. Nightingale E.R., Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions // *J. Phys. Chem.* 1959 V. 63 P. 1381-1387.
20. Manalo G.D., Turse R., Rieman III W.M., The interstitial volume of ion-exchange resins // *Anal. Chim. Acta* 1959 V. 21 P 383-391.
21. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Preparative frontal size-exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene // *J. Chromatogr.* 2005 V. 1087 P. 3-12.

22. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Self-concentration effect in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // J. Sep. Sci. 2009 V. 32 P. 64-73.

23. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N., Selectivity of preparative separation of inorganic electrolytes by size exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons // J. Chromatogr. A, 2005 V. 1100 P. 32-30.

---

**Цюрупа Мария Петровна** – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

**Блинникова Зинаида Константиновна** - к.х.н., научный сотрудник лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

**Даванков Вадим Александрович** - д.х.н., зав. лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

**Tsyurupa Maria P.** – Dr.Sci. (Chem), leading scientific fellow, Department of stereochemistry of sorption processes, INEOS RAS, Moscow, [mts@ineos.ac.ru](mailto:mts@ineos.ac.ru)

**Blinnikova Zinaida K.** – Ph.D., scientific fellow, Department of stereochemistry of sorption processes, INEOS RAS, Moscow

**Davankov Vadim A.** – Dr.Sci. (Chem), Head of Department of stereochemistry of sorption processes, INEOS RAS, Moscow