

## Vplyv teploty na oddelovanie chrómu a mangánu na vymieňačoch iónov

V. KOPRDA, M. FOJTÍK

*Ústav hygieny práce a chorôb z povolania,  
Bratislava*

Skúmal sa vplyv teploty na oddelovanie  $^{51}\text{Cr}$  a  $^{54}\text{Mn}$  vo forme chlorokomplexov v prostredí 10,5 M kyseliny chlorovodíkovej na vymieňači aniónov. Pri teplotách vyšších než 55 °C sa dosiahlo kvantitatívne oddelenie uvedených kovov.

Vplyv teploty na ustálenie výmennej rovnováhy a na hodnotu koeficientov selektivity [1, 2] je vo všeobecnosti malý, avšak môže sa stať významným pre oddelenie dvoch iónov, ktorých separačný koeficient je blízky 1. Koeficienty selektivity sa s rastúcou teplotou menia v závislosti od zmyslu znamienka a od veľkosti zmeny voľnej entalpie pre výmennú rovnováhu [3, 4]. Rozdielna závislosť koeficientov selektivity od teploty a ich dostatočná zmena s teplotou sa môže využiť na oddelenie dvoch iónov analogického typu s približne rovnakými hodnotami koeficienta selektivity pri laboratórnej teplote. Ak ióny tvoria analogické komplexy, vplyv teploty na hodnotu separačného koeficienta býva menej výrazný.

Významnejší je vplyv teploty na rýchlosť ustálenia výmennej rovnováhy a sekundárny vplyv teploty na veľkosť výmennej kapacity, ktorý sa vysvetľuje vzrastom difúzie iónov vnútri zrna vymieňača so zvýšením teploty [4], čo vedie k zníženiu efektívnej výšky teoretických výmenných stupňov pri konštantnej prietokovej rýchlosti analyzovaného roztoku [5, 6].

J. Mikulski a I. Stroński [7] sa zaoberali oddelovaním  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  na vymieňači aniónov ASD-2 v prostredí kyseliny chlorovodíkovej. Dosiahli rozdelenie zmesi Cr—Co—Fe, resp. Mn—Co—Fe, ale kvantitatívne oddeliť chróm od mangánu sa im nepodarilo. Rovnaké závery vyplývajú aj z práce J. Yoshimuru a H. Wakiho [8].

### Experimentálna časť

#### *Chemikálie a prístroje*

Roztok  $^{51}\text{Cr}$  vo forme chloridu o aktivite 5,34  $\mu\text{C}/\text{ml}$  a množstve izotopového nosiča 113  $\gamma/\text{ml}$ .

Roztok  $^{54}\text{Mn}$  vo forme chloridu o aktivite 13,31  $\mu\text{C}/\text{ml}$  a množstve izotopového nosiča 4  $\gamma/\text{ml}$ .

10,5 M a 7 M kyselina chlorovodíková.

Vymieňač aniónov Dowex 2  $\times$  8 o zrnitosti 100—200 mesh v chloridovom cykle.

Scintilačná sonda NAG 232 s fotonásobičom PK 411 a scintilačným kryštálom NaJ(Tl)

typu SKG 45/56 v spojení so scintilačným detektorom NXQ 319 a dekadickým reduktorom Optima 403.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a.

### *Pracovný postup*

Použila sa temperovateľná pretlaková chromatografická kolónka  $40 \times 0,4$  cm s prívodom stlačeného vzduchu na reguláciu tlaku nad stĺpcom vymieňača iónov, spojená s tenkostennou sklenenou prietokovou slučkou o objeme 3 ml, umiestnenou nad scintilačným kryštálom [9]. Kolónka, naplnená vopred pripraveným vymieňačom iónov (niekoľkonásobnou zmenou cyklu  $\text{Cl}^- - \text{OH}^- - \text{Cl}^-$ ), previedla sa do pracovného cyklu premývaním 10,5 M kyselinou chlorovodíkovou.

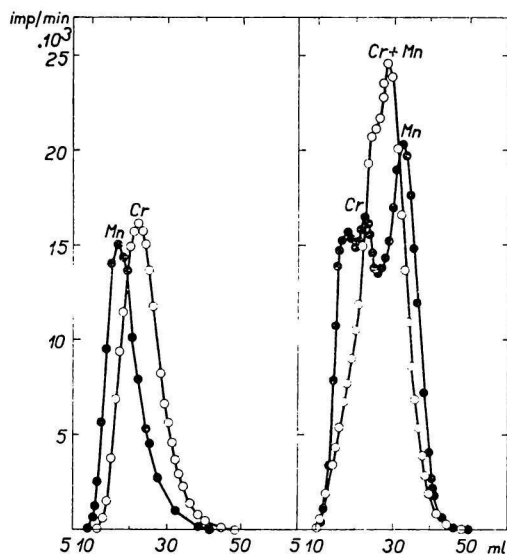
Vzorky na rozdeľovanie pri teplotách 15 °C a vyšších sme pripravili zmiešaním 0,2 ml roztoku  $^{54}\text{Mn}$  s 1,2—2,4 ml roztoku  $^{51}\text{Cr}$  vzhľadom na dobu polovičného rozpadu  $^{51}\text{Cr}$  tak, aby pomer aktivít  $^{51}\text{Cr}$  a  $^{54}\text{Mn}$  bol pri všetkých vykonaných pokusoch rovnaký. V dôsledku toho sa vo vzorkách menilo množstvo izotopového nosiča  $\text{Cr}^{3+}$  v rozmedzí 113—226  $\gamma$ . Vplyv tejto zmeny na polohu a tvar elučnej krivky  $^{51}\text{Cr}$  je bezvýznamný. Každú vzorku sme opatrne odparili do sucha, rozpustili v 1 ml 10,5 M kyseliny chlorovodíkovej a niekoľko minút mierne zahrievali. Potom sme ju preniesli na vrch stĺpca vymieňača. Eluovali sa 10,5 M kyselinou chlorovodíkovou pre  $^{51}\text{Cr}$ , resp. 7 M kyselinou chlorovodíkovou pre  $^{54}\text{Mn}$  od objemu, ktorý zodpovedal miňmu počtu impulzov na elučnej krivke Cr—Mn v prípadoch, ak medzi elučnou krivkou  $^{51}\text{Cr}$  a  $^{54}\text{Mn}$  minimum vzniklo.  $^{54}\text{Mn}$  sme pri 60 a 80 °C eluovali od 32, resp. 28 ml zachyteného eluátu. Kolónku so zásobníkom sme vyhrievali termostatom s teplotou kolísajúcou v rozmedzí  $\pm 0,2$  °C. Početnosť impulzov sme merali pri kontinuálnom prietoku elučného roztoku po každom 0,5 ml, resp. 0,2 ml zachyteného eluátu. Prietoková rýchlosť elúcie pri všetkých pokusoch bola 1,3 cm/min.

### **Výsledky a diskusia**

Zvýšením rýchlosti difúzie iónov vnútri zŕn vymieňača a zvýšením napúčavosti vymieňača aniónov s teplotou je spôsobený rast jeho kapacity [6], čo vedie k zvýšeniu počtu teoretických výmenných stupňov a tým k zúženiu zón oddeľovaných látok. Tento efekt sa prejavuje zväčšovaním hodnoty pomeru výšky k šírke (meranej v polovici výšky) elučnej krivky, ako vidieť na obr. 1, 3 a 4.

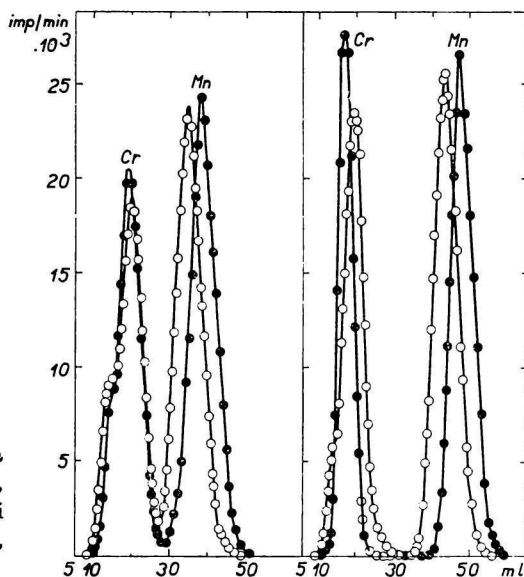
Rast koeficienta selektivity s teplotou je významný iba pre  $\text{Mn}^{2+}$ , oddeľovaný na vymieňači aniónov vo forme komplexného aniónu.  $\text{Cr}^{3+}$  je prítomný v prostredí 10,5 M kyseliny chlorovodíkovej v dvoch formách [8], z ktorých prvá, takmer neadsorbovaná vymieňačom, je stálejšia pri nízkych teplotách a prechádza s rastúcou teplotou na druhú formu s väčším koeficientom selektivity (obr. 1 až 4). Pri 25 °C sa tvoria približne rovnaké množstvá prvej a druhej formy (obr. 2). Koeficient selektivity pre formu chrómu stálejšiu pri vyšších teplotách, na rozdiel od mangánu, klesá s rastúcou teplotou, ako vidieť na obr. 2 až 4. Vplyvom zväčšenia počtu teoretických výmenných stupňov a v dôsledku

rozdielnej závislosti koeficientov selektivity pre chróm a mangán je spôsobený rast separačného koeficienta s teplotou. Príspevok jednotlivých vplyvov na zmenu hodnoty separačného koeficienta nebolo možné v dôsledku usporiadania pokusov vyhodnotiť.



Obr. 1. Elúcia  $\text{Cr}^{3+}$  (●) a  $\text{Mn}^{2+}$  (○) s 10,5 M-HCl pri teplote 1 °C. (Na obrázku je označenie Mn a Cr omylom zamenené.)

Obr. 2. Elúcia  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  s 10,5 M-HCl pri teplotách 15 °C (○), resp. 25 °C (●).



Obr. 3. Elúcia  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  s 10,5 M-HCl, resp. 7 M-HCl pri teplotách 40 °C (○), resp. 50 °C (●).

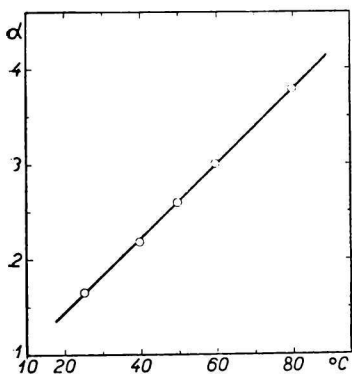
Obr. 4. Elúcia  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  s 10,5 M-HCl, resp. 7 M-HCl pri teplotách 60 °C (○), resp. 80 °C (●).

Separáčny koeficient sa určoval vzťahom [10]:

$$\alpha = \frac{V_2 - (V_1 + V_m)}{V_1 - (V_1 + V_m)},$$

- kde\*  $V_1$  = objem eluátu po maximum početnosti  $^{51}\text{Cr}$ ,  
 $V_2$  = objem eluátu po maximum početnosti  $^{54}\text{Mn}$ ,  
 $V_i$  = objem elučného roztoku medzi zrnami vymieňača (1,8 ml),  
 $V_m$  = objem eluátu medzi výtokom kolóny a koncom meracej slučky (5,0 ml).

Závislosť separáčného koeficienta od teploty je znázornená na obr. 5. Pretože pri teplotách 1 a 15 °C sa  $^{54}\text{Mn}$  eluoval už 10,5 M kyselinou chlorovodíkovou spoločne s  $^{51}\text{Cr}$ , takto získané hodnoty elučného objemu sa nepoužili na výpočet separáčného koeficienta. Na obr. 1 sú na spoločnom grafe znázornené elučné krivky s 10,5 M kyselinou chlorovodíkovou, ktoré sa získali pre každý rádio-nuklid osobitne.



Horná hranica teploty, pri ktorej je možné oddelenie  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  v prostredí 10,5 M kyseliny chlorovodíkovej, je okolo 80 °C. Pri teplotách vyšších než 80 °C sa uvoľňuje plyný chlorovodík, ktorý trhá stĺpec vymieňača. Silne zásaditý vymieňač aniónov Dowex 2 je stály tiež len do teplôt okolo 80 °C, čo je

Obr. Závislosť separáčného koeficienta  $\alpha = K_{\text{Mn}}/K_{\text{Cr}}$  od teploty.

podmienené malou chemickou stálosťou kvartérnych amóniových výmenných skupín.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že oddelenie  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  na vymieňači aniónov vo forme chlorokomplexov v prostredí 10,5 M, resp. 7 M kyseliny chlorovodíkovej je možné za zvýšenej teploty. Hodnota separáčného koeficienta sa so stúpajúcou teplotou zväčšuje. Pri zvýšení teploty o 70 °C sa jeho hodnota zvýši takmer štvornásobne. Pokusy sa robili za pomoci rádionuklidov  $^{51}\text{Cr}$  a  $^{54}\text{Mn}$  v teplotnom rozmedzí 1–80 °C. Z výsledkov vyplýva, že pri teplotách od 55 °C vyššie sa dosiahlo kvantitatívne oddelenie oboch komplexných aniónov. Tento postup je výhodný pri niektorých špeciálnych oddeľovaniach, kde môže nahradiť komplikovanejšie postupy.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ХРОМА И МАРГАНЦА НА ИОНИТАХ

В. Копрда, М. Фойтик

Институт гигиены труда и профзаболеваний,  
Братислава

Была разработана методика разделения Cr и Mn в виде хлоркомплексов в среде 10,5 м соляной кислоты при повышенной температуре на анионитах типа Дауэкс 2 × 8 зернистости 100—200 меш. В опытах использовали радиоизотопы  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{54}\text{Mn}$ . Коэффициент разделения, который при комнатной температуре близок к 1, сильно зависит от температуры. В интервале 70° его значение увеличилось почти в четыре раза. При температурах выше, чем 55° Cr и Mn были разделены количественно. Эта методика может заменить более сложные методики при некоторых специальных определениях.

*Preložila T. Dillingeroová*

## THE EFFECT OF TEMPERATURE ON SEPARATION OF CHROMIUM AND MANGANESE BY MEANS OF ION EXCHANGERS

V. Koprda, M. Fojtik

Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,  
Bratislava

The method was developed, which enables the separation of Cr and Mn in chloro-complex form of 10,5 m hydrochloric acid medium at increased temperature by means of anion exchange resin Dowex 2 × 8 (100—200 mesh). Investigations were carried out with help of radioisotopes  $^{51}\text{Cr}$  and  $^{54}\text{Mn}$ . Separation coefficient, at room temperature equal approximately 1, shows great temperature dependence. The value of the separation coefficient in the temperature range of 70 °C increased nearly four times. We reached the quantitative separation of Cr from Mn at temperatures higher than 55 °C. This process can replace the more complicated processes at some special separations.

*Preložil M. Fojtik*

### LITERATÚRA

1. Glueckauf E., Kitt G. P., *Proc. Roy. Soc. London A* **228**, 322 (1955).
2. Duncan J. F., *Australian J. Chem.* **8**, 1 (1955).
3. Dickel G., Meyer A., *Z. Elektrochem.* **57**, 905 (1963).
4. Boyd G. E., Soldano B. S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6091 (1953).
5. Kraus K. A., *Trace Analysis*, 40—105. Proc. of Symposium on Trace Analysis held in New York, November 2, 1955. Edited by J. H. Yoe and H. J. Koch. J. Wiley, New York 1956.
6. Griessbach R., *Austauschadsorption in Theorie und Praxis*, 339. Akademie-Verlag, Berlin 1957.
7. Mikulski J., Stroński I., *Isotopentehnik* **2**, 69 (1962).
8. Yoshimura J. Waki H., *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 416 (1962).
9. Kettle B. H., Boyd G. E., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2800 (1947).
10. Smith H. L., Hoffman D. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 243 (1956).