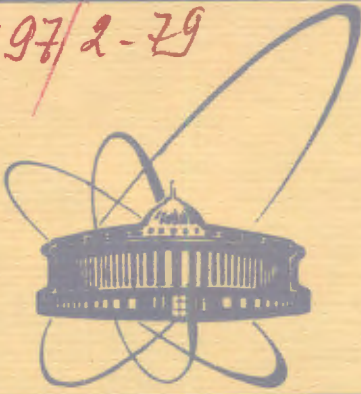


3/IX-79

3497/2-79



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

X-19

12 - 12349

Хан Хен Мо, Н.С.Авдеева, Н.А.Лебедев,
А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин

УСКОРЕННОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ СУММЫ СПАЛОГЕННЫХ ЛАНТАНОИДОВ

1979

12 - 12349

Хан Хен Мо, Н.С.Авдеева, Н.А.Лебедев,
А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин

УСКОРЕННОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ СУММЫ СПАЛОГЕННЫХ ЛАНТАНОИДОВ

Направлено в журнал "Радиохимия"

Хан Хен Мо и др.

12 - 12349

Ускоренное хроматографическое разделение суммы спалогенных лантаноидов

На колонках, заполненных катионитом Аминекс А-5 /13± 2 мкм/, исследована зависимость высоты слоя смолы, эквивалентного теоретической тарелке, и критерия разделения лютеция и иттербия от скорости элюирования и температуры. На основании полученных данных подобраны оптимальные условия хроматографического разделения в течение 30-35 минут суммы лантаноидов, образующихся в ядерных реакциях расщепления тантала протонами с энергией 660 МэВ: стеклянная колонка диаметром 3 мм со слоем катионита 70 мм; элюент - буферный раствор α -оксиизомасляной кислоты с pH = 4,5 и монотонно нарастающей концентрацией от 0,085 М до 0,475 М; температура колонки - 40°C; линейная скорость элюента - 3 см/мин. При этих условиях минимальный критерий разделения соседних лантаноидов - 1,29 /для пары лютеций-иттербий/, максимальный - 2,54 /для пары тербий-гадолиний/.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Khan Khen Mo et al.

12 - 12349

Rapid Chromatographic Separation of the Sum of Spallagenic Lanthanides

Using the columns filled with the Aminex A-5 (13±2 μ m) cationite, the pitch layer height equivalent to a theoretical plate and the resolution of lutetium and ytterbium were investigated as a function of elution velocity and temperature. On the basis of data obtained, the optimum conditions of chromatographic separation within 30-35 min were selected for the sum of lanthanides produced by a spallation reaction on tantalum using the 660 MeV protons: the glass column of 3 mm diameter with cationite layer of 70 mm; for eluent buffer solution of α -hydroxyisobutyric acid with pH = 4.5 and monotonously increasing concentration from 0.085 M to 0.475 M; the column temperature -40 C; the linear eluent velocity - 3 cm/min. Under these circumstances, the minimum resolution of neighbouring lanthanides is 1.29 (for the pair of lutetium-ytterbium), the maximum one is 2.54 (for the pair of terbium-gadolinium).

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Разделение высокоактивной смеси спалогенных радиолантаноидов, образующихся при облучении тантала на синхроциклотроне ОИЯИ протонами с энергией 660 МэВ, производится на катионообменной хроматографической колонке ^{1,2} диаметром 2 мм и высотой около 100 мм /смола Дауэкс 50x8 в виде частиц неправильной формы со средним размером 25 мкм/ при комнатной температуре и скорости потока элюента ≤ 1 см/мин. Процесс занимает 2-2,5 часа. Высота слоя смолы, эквивалентного теоретической тарелке /ВЭТТ/, при этом составляет 200-250 мкм, а критерий разделения (R) больше единицы для любой пары соседних элементов.

Если колонка заполнена катионитом типа Аминекс А-5 с диаметром зерен 13±2 мкм, то при такой же скорости потока элюента ВЭТТ составляет около 100 мкм. Как показывают оценки, сделанные по хорошо известной формуле Глюкауфа ³ с использованием значений коэффициентов диффузии, полученных в работе ⁴ увеличение линейной скорости элюента до 3-4 см/мин приводит к повышению ВЭТТ до 160-200 мкм. Следовательно, для колонки высотой 10 см при таких скоростях элюирования критерий разделения соседних лантаноидов должен быть больше единицы, и на ней можно успешно разделять сумму всех редкоземельных элементов за 30-40 мин. Однако для достижения скорости потока 3-4 см/мин необходимо поднять давление элюента на входе в колонку до 8-10 бар. Хотя ионообменные колонки, работающие при высоких давлениях, вплоть до сотен бар, в настоящее время широко используются для разделения и очистки актиноидов и лантаноидов ⁵⁻⁷, мы не могли повысить давление от требуемого и, таким образом, ускорить разделение, так как используемая нами система дистанционной загрузки в колонку адсорбированной на смоле высокоактивной смеси

лантаноидов и подачи элюента позволяет работать при давлениях не более 3 бар². Поэтому мы решили повысить скорость элюирования за счет уменьшения гидродинамического сопротивления колонки, снизив ее высоту, увеличив диаметр и рабочую температуру. Настоящая работа посвящена выбору оптимальных условий ускоренного разделения суммы спалогенных лантаноидов на относительно коротких колонках с отношением высоты к диаметру около 20, и температурах выше 25 °С с использованием в качестве элюента растворов α -оксизомаляной кислоты / α -ОИМК/. Обязательными требованиями к этим разделениям были малый объем раствора, в котором вымываются отдельные элементы /150-200 мкл/ и небольшие загрязнения соседними лантаноидами /не более 1%/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение лантаноидов проводили на стеклянных колонках диаметром 3,0±0,1 мм, заполненных на высоту 50-70 мм сульфокатионитом Аминекс А-5 в NH₄-форме с диаметром зерен 13±2 мкм /емкость - 5 мг-экв на грамм сухой смолы/. Температура колонки задавалась в интервале от 25 до 80 °С с точностью ±0,2 °С. Свободный объем колонки (V₀) определяли с помощью иодида, меченного радионодом.

При исследовании влияния скорости элюирования и температуры на работу колонки измеряли объемы элюата, соответствующие максимумам хроматографических пиков (V_{max}) и ширину этих пиков (b_e) на 1/e их высоты. Эти величины использовали для расчета по общепринятым формулам^{5,8-11} коэффициентов распределения (Kd), величин ВЭТТ /H/ и критерия разделения /разрешения/ (R):

$$Kd = V_{max.2} / V_0 - 1 \quad /1/$$

$$H = L b_e^2 / 8 V_{max.}^2 \quad /2/$$

$$R = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right) \left(\frac{Kd_2}{1+Kd_2} \right) N^{1/2} \quad /3/$$

или

$$R = \frac{V_{max.2} - V_{max.1}}{2\sigma_1 + 2\sigma_2} \quad /3'/$$

где L - длина колонки; N - число теоретических тарелок колонки; 2 σ - ширина пиков на 1/e (0,607) их высоты; Индекс 2 относится ко второму элементу разделяемой пары с более высоким Kd;

$$\alpha = \frac{V_{max.2} - V_0}{V_{max.1} - V_0} = \frac{Kd_2}{Kd_1} \quad N = \frac{L}{H} \quad /4/$$

Скорость потока элюента задавали в пределах от 0,3 до 3 см/мин /0,021 мл/мин /0,21 мл/мин/ давлением на элюент, которое создавалось сжатым азотом. Вытекающий из колонки раствор собирали отдельными каплями, активность которых измеряли сцинтилляционным счетчиком. Индикаторами служили относительно долгоживущие изотопы, выделенные из облученного протонами с энергией 660 МэВ гантала¹². В частности, в экспериментах по разделению лютеция и иттербия использовали радионуклиды ¹⁷³Lu / T_{1/2} = 475 дн./ и ¹⁶⁹Yb / T_{1/2} = 30 дн./.

Элюирующие растворы α -ОИМК готовили разбавлением 2,5 М раствора, который был приготовлен по точной навеске реактива, полученного двойной перекристаллизацией из бензольного раствора в присутствии активированного угля. Растворы α -ОИМК нейтрализовали до pH = 4,5 концентрированным аммиаком, свободным от карбонат-иона.

Чистоту препаратов отдельных элементов, полученных при разделении суммы радиолантаноидов, определяли по гамма-спектрам, измеренным с помощью Ge(Li)-детектора. Спектры были обработаны по программе "ЭПОС-1"¹³ на ЭВМ "Минск-2".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость критерия разделения Lu и Yb, а также величины H, определенной по пику Lu, от скорости потока элюента показана на рис. 1. При повышении скорости потока в 10 раз H увеличивается от 55-60 мкм до 130-140 мкм. Следовательно, для разделения Lu и Yb при комнатной температуре ($\alpha = 1,35$) и скорости потока элюента 3 см/мин с разрешением R ≥ 1 колонка должна иметь высоту L ≥ 6 см.

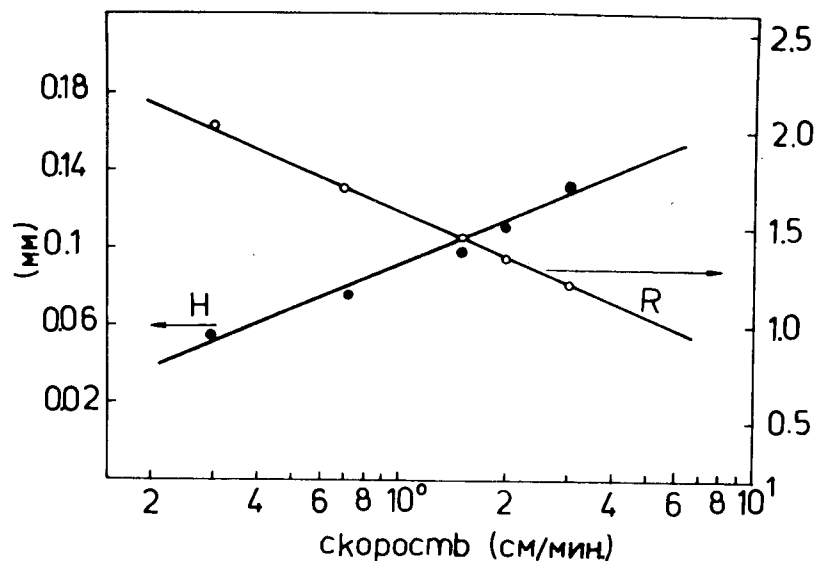


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ /H/ и критерия разделения (R) для пары Lu-Yb от скорости потока элюента (U). Колонка - Аминекс А-5, L = 70 мм, d = 3 мм; 0,075 М α-ОИМК, pH = 4,5; t° = 25° С.

С ростом рабочей температуры, при постоянной скорости потока элюента и концентрации α-ОИМК, разрешение колонки улучшается /рис. 2/. Однако при этом, вследствие уменьшения степени диссоциации α-ОИМК¹⁴ и соответствующего снижения концентрации комплексообразующих анионов в растворе, растут коэффициенты распределения и, следовательно, времена удерживания элементов. Попытка компенсировать температурный рост Kd повышением концентрации α-ОИМК приводит к падению разрешения колонки из-за увеличения ВЭТТ и уменьшения фактора разделения /рис. 3/. Поэтому Lu и Yb при 80° С разделяются значительно хуже, чем, например, при 30° С /рис. 4/.

При повышении температуры колонки до 40-50° С качество разделения изменяется мало, но гидродинамическое сопротивление снижается в 2-2,5 раза и для поддержания скорости потока 3 см/мин на колонке высотой 7 см достаточно давление элюента около 2,5 бар, что вполне приемлемо для используемой нами системы дистанционного обслуживания колонки.

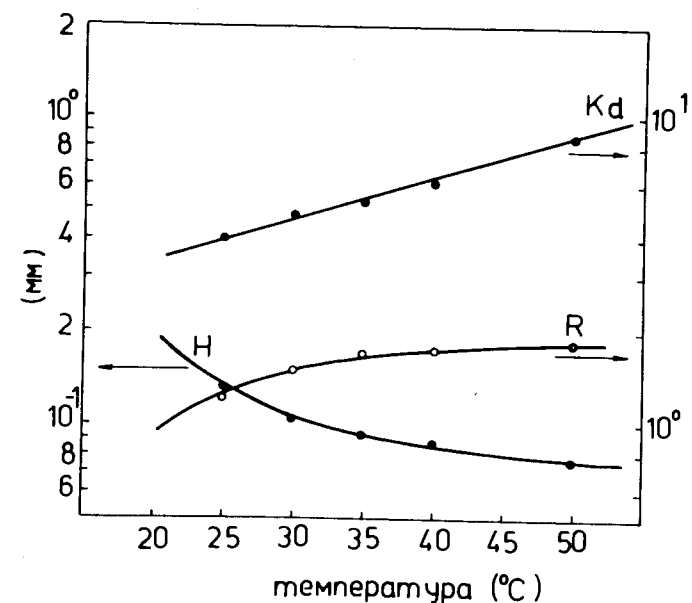


Рис. 2. Зависимость ВЭТТ /H/, коэффициента распределения Lu (Kd) и критерия разделения (R) пары Lu-Yb от температуры. Колонка - Аминекс А-5; L = 70 мм, d = 3 мм; 0,075 М α-ОИМК, pH = 4,5; U = 3 см/мин.

Хорошие результаты разделения Lu и Yb на "короткой" колонке (L d = 23) при линейной скорости потока элюента 3 см/мин и 40° С указывали на возможность разделения при этих условиях всех спалогенных лантаноидов буферным раствором α-ОИМК с положительным градиентом концентрации, который создавался с помощью двух последовательно соединенных смесителей и резервуара с концентрированным раствором α-ОИМК. Результаты разделения искусственной смеси свободных от носителей лантаноидов и изменение концентрации α-ОИМК показаны на рис. 5. При объеме смесителей по 6,3 мл и начальной концентрации α-ОИМК в заполняющем их растворе 0,085 М и 0,25 М и 2,5 М в резервуаре, концентрация комплексообразователя на входе в колонку изменяется от 0,085 М /при элюировании Lu и Yb / до 0,475 /при элюировании La /. Продолжительность процесса разделения составляет 35 мин. Критерии разделения соседних лантаноидов, рассчитанные по данным рис. 5 и уравнению /3/, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Критерии разделения лантаноидов на катионообменной колонке при градиентном элюировании α -ОИМК. Условия разделения приведены в подписи к рис. 5

Разделяемая пара элементов	R	Разделяемая пара элементов	R
Lu-Yb	1,29	Gd-Eu	1,38
Yb-Tm	1,93	Eu-Sm	1,43
Tm-Er	1,56	Sm-Pm	2,02
Er-Ho	1,42	Pm-Nd	1,61
Ho-Dy	1,82	Nd-Pr	1,35
Dy-Tb	2,41	Pr-Ce	1,67
Tb-Gd	2,54	Ce-La	2,16

* Данные получены из не представленных здесь хроматограмм.

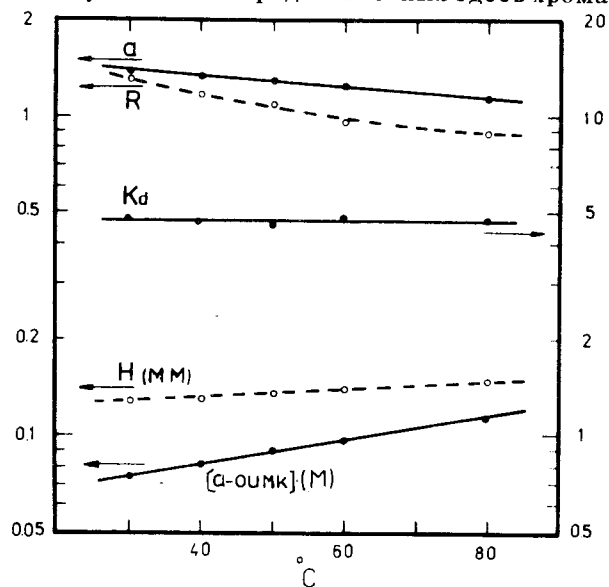


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ /H/, фактора разделения (α) и критерия разделения (R) для пары Lu-Yb от температуры и концентрации α -ОИМК при постоянном коэффициенте распределения Lu. Колонка - Аминекс А-5, L = 70 мм; U = 3 см/мин.

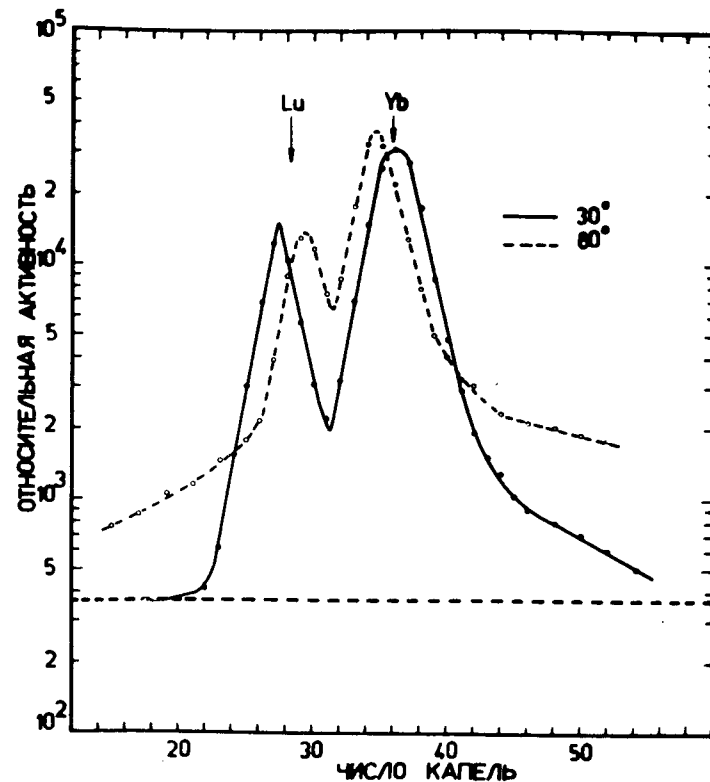


Рис. 4. Хроматограммы разделения Lu и Yb при 30°C и 80°C. Колонка - Аминекс А-5, L = 70 мм; α -ОИМК, pH = 4,5; 0,08M - 30°C; 0,115 M - 80°C; U = 3 см/мин.

Так как на выделение суммы спалогенных лантаноидов из тантала и подготовку их к хроматографическому разделению затрачивается 25-30 мин, то при использовании найденных условий разделения через час после конца облучения мишени можно получить препараты практически всех лантаноидов от лютеция до церия /препарат лантана обычно содержит около 1 мг носителя и для спектрометрических исследований не применяется/. Сокращение продолжительности хроматографического разделения позволяет значительно уменьшить общее время выделения препаратов отдельных элементов, особенно в области средних и легких лантаноидов и, соответственно, увеличить активность короткоживущих радионуклидов / $T_{1/2} = 15 \pm 5$ мин/ в подго-

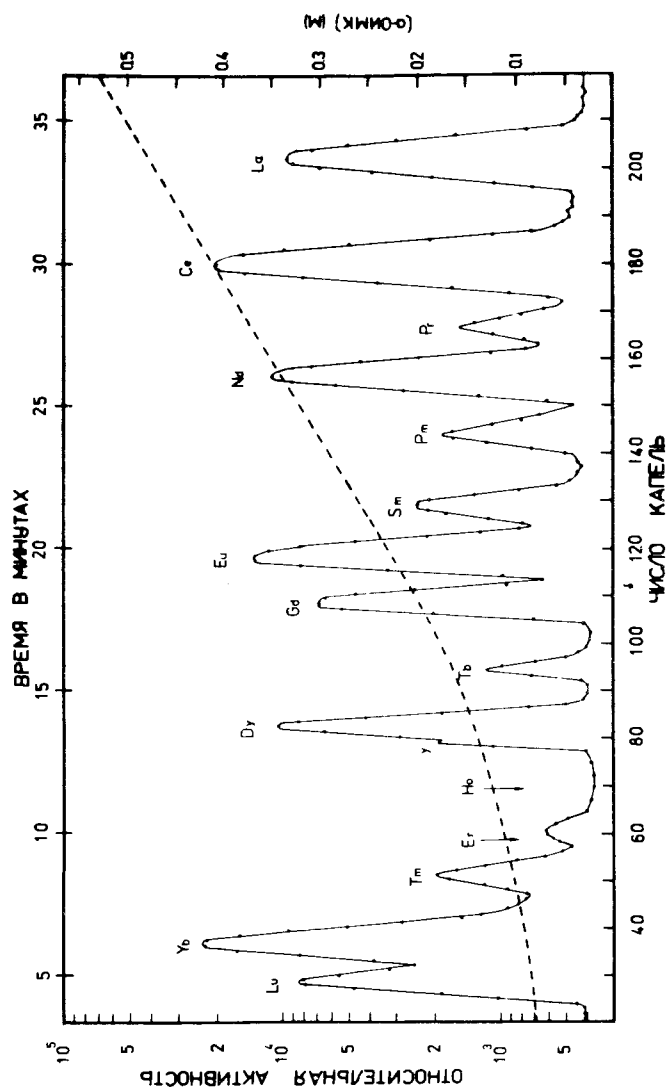


Рис. 5. Хроматограмма разделения лантаноидов при градиентном электровании раствором α -ОИМК с pH = 4.5. Изменение концентрации α -ОИМК показано штриховой линией. Колонка - Аминекс А-5, L = 70 мм, d = 3 мм; $t^0 = 40^\circ\text{C}$; U = 3 см/мин.

товленных к измерениям образцах, что в целом ряде случаев ведет к получению важной физической информации.

В заключение мы хотели бы отметить, что при выбранных нами оптимальных условиях ускоренного хроматографического разделения суммы лантаноидов на "короткой" стеклянной колонке ($L/d = 20$) получаются практически такие же результаты /затраты времени, чистота препарата/, как и с помощью более сложной по аппаратурному оформлению скоростной хроматографии под высоким давлением [5-7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Vobecky M., Mastalka A. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1963, 28, p.709.
2. Лебедев Н.А., Толстой Н.С., Халкин В.А. *Радиохимия*, 1965, 7, 1, с.115.
3. Gluekauf E. *Ion Exchange and its Applications*. Society of Chemical Industry Publ., London, 1955.
4. Kubota M. *Bull. of the Chem. Soc. of Jap.*, 1975, 48, p.3603.
5. Campbell D.O. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35, p.3911.
6. Schadel M., Trautmann N., Herrmann G. *Radiochimica Acta*, 1977, 24, p.27.
7. Specht S., Schutz B.O., Born H.J. *J. Radioanal. Chem.*, 1974, 21, p.167.
8. Римап В., Уолтон И.Т. *Ионообменная хроматография в аналитической химии*. "Мир", М., 1973, с.129.
9. Glueckauf E. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, p.34.
10. Purnell J.H. *J. Chem. Soc.*, 1960, p.1268.
11. Von Höhle G., Völler H., Weinlander W. *Radiochimica Acta*, 1969, 11, 3/4, p.172.
12. Молнар Ф., Халкин В.А., Херрманн Е. *ЭЧАЯ*, 1973, 3, с.1077.
13. Адилбиш М. и др. *ОИЯИ*, 6-10892, Дубна, 1977.
14. Stewart D.S. *Anal. Chem.*, 1955, 27, p.1279.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 марта 1979 года.