

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

2004 / 2-80

28 / IV - 80

12 - 13033

Нгуен Конг Чанг, Н.А. Лебедев, В.А.Халкин

АНИОНООБМЕННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ,
ЕВРОПИЯ И САМАРИЯ
В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ
НИТРАТА АММОНИЯ

1980

Метод анионообменной хроматографии при использовании в качестве элюента водно-метанольных растворов нейтральных нитратов позволяет разделить сумму легких редкоземельных элементов /р.з.э./^{1,2/} или проводить разделение макро- и микроколичеств лантанидов^{3/}. Последнее было использовано для выделения радионуклидов из облученных протонами высокой энергии /660 МэВ/ гадолиниевых и неодимовых мишеней^{4/} и концентрирования примесей р.з.э. при анализе элементов цериевой подгруппы^{5/}.

Некоторым недостатком этих методик является относительно высокая токсичность метанола, который было бы желательно заменить на менее ядовитый органический растворитель, например, этанол. Исследованию анионообменного поведения гадолиния, европия и самария и возможностей выделения радионуклидов легких р.з.э. из гадолиниевой мишени с помощью водно-этанольных растворов нитрата аммония посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов аналогична описанной в работе^{2/}. Различие заключалось в том, что использовали анионит Дауэкс - 1x8 /200-400 меш, нитратная форма/, а сорбцию элементов при загрузке смеси в колонку производили из раствора состава: 70% /объемных/ этанола - 3,5 М LiNO₃ - 0,01 М HNO₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора оптимальных рабочих условий анионообменного разделения элементов было исследовано влияние на эффективность процесса концентрации спирта и нитрата аммония в элюенте, скорости потока элюента и температуры. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1÷3.

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания спирта в элюенте /при постоянной концентрации нитрата/ факторы разделения элементов довольно сильно возрастают, почти достигая величин, характерных для метанольных систем^{8/}. Однако это положительное качество в значительной мере снижается

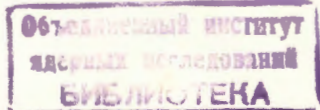


Таблица 1

Коэффициенты распределения (Kd)Gd, Eu, Sm и факторы их разделения (α) в системе $C_2H_5OH-H_2O-0,01M HNO_3-0,3M NH_4NO_3$ - Дауэкс 1x8 при 60°C

$[C_2H_5OH], \%$	Kd(Gd)	Kd(Eu)	Kd(Sm)	$\alpha(Eu/Gd)$	$\alpha(Sm/Eu)$
70	2,5	2,7	3,0	1,08	1,11
75	4,3	6,0	8,5	1,39	1,42
80	10,0	15,2	24,0	1,52	1,58

Таблица 2

Коэффициенты распределения (Kd)Gd, Eu, Sm и факторы разделения (α) в системе $C_2H_5OH-H_2O-0,01M HNO_3-NH_4NO_3$ - Дауэкс 1x8

M	75% C_2H_5OH , 70°C			80% C_2H_5OH , 60°C				
	Kd(Gd)	Kd(Eu)	$\alpha(Eu/Gd)$	Kd(Gd)	Kd(Eu)	Kd(Sm)	$\alpha(Eu/Gd)$	$\alpha(Sm/Eu)$
0,02	-	-	-	3,0	4,5	-	1,50	-
0,05	-	-	-	4,3	6,5	-	1,51	-
0,10	-	-	-	5,8	8,7	13,3	1,48	1,56
0,20	3,9	5,5	1,41	8,5	12,6	20,1	1,48	1,59
0,30	4,7	6,6	1,40	10,0	15,2	24,0	1,52	1,58
0,45	6,4	9,1	1,42	-	-	-	-	-
0,60	7,8	11,1	1,43	-	-	-	-	-
1,00	9,8	13,9	1,42	-	-	-	-	-

из-за слишком высоких коэффициентов распределения элементов и соответствующего увеличения продолжительности процесса разделения.

С увеличением концентрации нитрата аммония Kd элементов возрастают, а факторы разделения практически не изменяются /табл. 2/. Аналогичная картина наблюдается при увеличении температуры /рис. 1/, с той лишь разницей, что Kd изменяются в нешироких пределах.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры высота эквивалентной теоретической тарелки /ВЭТТ/ сильно уменьшается /особенно в диапазоне от 20 до 40°C/, и при 60-70°C достигает минимальной величины. ВЭТТ уменьшается также с увеличением концентрации нитрата аммония и с уменьшением

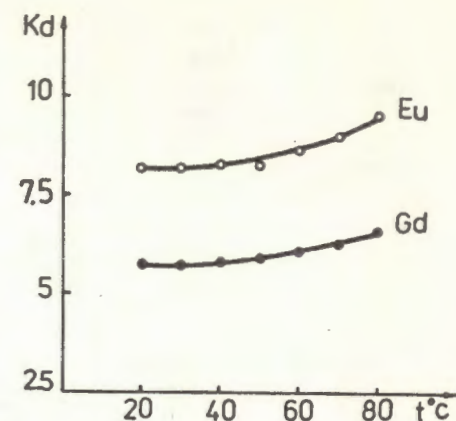


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов распределения гадолиния и европия на анионите Дауэкс - 1x8 из водно-этанольного раствора нитрата аммония.

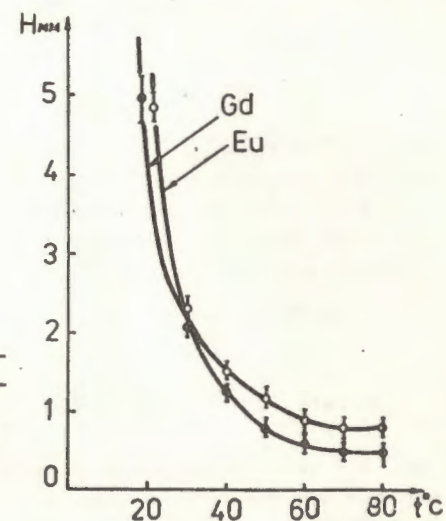


Рис. 2. Температурная зависимость ВЭТТ анионообменной колонки при элюировании водно-этанольным раствором нитрата аммония /ВЭТТ рассчитаны по пикам Gd и Eu/.

содержания спирта в элюенте /рис. 3/, причем становится менее зависимой от скорости элюирования /наклон прямых уменьшается/.

Разрешение (R) для колонки заданной высоты при использовании элюентов разного состава, и время (t), необходимое для элюирования двух компонентов /Gd и Eu /'7/ на колонках разной высоты при заданном разрешении, рассчитывались по формулам:

$$R = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{Kd_{Eu}}{Kd_{Eu} + 1} \right) \cdot \sqrt{N_{Eu}} \quad /1/$$

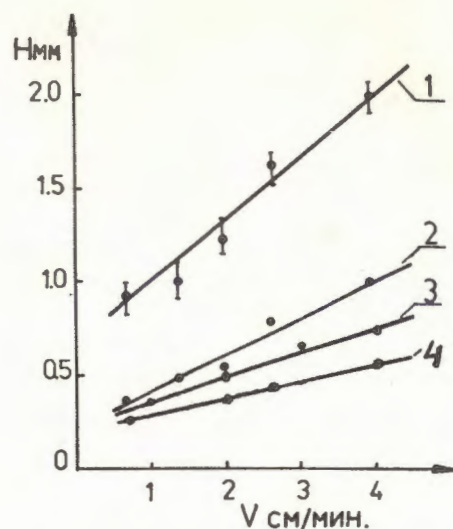


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ анионообменной колонки от скорости потока и состава элюента: 1/ 80% C_2H_5OH - 0,1M NH_4NO_3 - 0,01M HNO_3 (60°C); 2) 80% C_2H_5OH - 0,2M NH_4NO_3 - 0,01M HNO_3 (70°C); 3) 75% C_2H_5OH - 0,45M NH_4NO_3 - 0,01M HNO_3 (70°C); 4) 75% C_2H_5OH - 0,6M NH_4NO_3 - 0,01M HNO_3 (70°C). Значения ВЭТТ рассчитаны по пикам гадолиния.

$$t_{Eu} \text{ (мин)} = N_{Eu} (1 + Kd_{Eu}) \frac{H_{Eu}}{v} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \cdot \frac{(Kd_{Eu} + 1)^3}{Kd_{Eu}^2} \cdot \frac{H_{Eu}}{v} \quad /2/$$

где: α - фактор разделения европия и гадолиния; Kd_{Eu} - коэффициент распределения европия; H_{Eu} и N_{Eu} - высота и число теоретических тарелок, рассчитанных по пику европия; v - скорость элюирования.

Из полученных данных /табл. 3/ следует, что большее разрешение получается при использовании элюентов с высокой концентрацией нитрата аммония. Но так как коэффициенты распределения при этом тоже увеличиваются, то соответственно возрастает и время элюирования. Оптимальными рабочими условиями, при которых наблюдается достаточно хорошее разрешение и относительно небольшая продолжительность разделения, можно считать следующие:

содержание этанола в элюенте - 75% /объемных/;
концентрация нитрата аммония - 0,45÷0,60 M;

скорость потока элюента (v) - 2,5±3 см/мин;
температура - 70°C.

При этих условиях была исследована эффективность разделения макроколичеств гадолиния и микроколичеств европия /самария/ в зависимости от загрузки колонки гадолинием. Адсорбционную емкость колонки определяли в динамических условиях. На 160 мг смолы в нитратной форме /воздушно сухой/ в колонке адсорбировалось 35,7 мг /0,226 ммоль/ гадолиния. В пересчете на 1 г смолы в хлоридной форме это соответствует

Таблица 3

Эффективность разделения Gd и Eu на анионитной колонке /2x100 мм Дауэкс 1x8/ при элюировании водно-этанольным раствором нитрата аммония и время, необходимое для их вымывания из колонки при заданном разрешении /температура - 70°C/.

Элюент	Скорость элюирования мл/см ² ·мин	$\alpha_{Eu/Gd}$	R (колонка 2x100мм)	t_{Eu} мин. R=1,0*	t_{Eu} мин. R=1,5*
75% C_2H_5OH -0,3M NH_4NO_3 -0,01M HNO_3	1	1,42	1,06	35,3	79,2
	2	"	0,90	24,4	55,0
	3	"	0,81	20,2	45,3
	4	"	0,75	17,6	39,6
75% C_2H_5OH -0,45M NH_4NO_3 -0,01M HNO_3	1	"	1,15	39,7	89,1
	2	"	1,01	25,9	57,8
	3	"	0,90	20,6	48,5
	4	"	0,83	19,1	42,6
75% C_2H_5OH -0,60M NH_4NO_3 -0,01M HNO_3	1	"	1,26	39,7	89,5
	2	"	1,08	27,0	60,9
	3	"	0,98	21,9	49,1
	4	"	0,89	19,9	45,0
75% C_2H_5OH -1,0M NH_4NO_3 -0,01M HNO_3	1	"	1,32	44,4	100
	2	"	1,17	28,3	63,8
	3	"	1,05	23,4	52,5
	4	"	0,96	21,1	47,5
80% C_2H_5OH -0,2M NH_4NO_3 -0,01M HNO_3	1	1,50	1,19	50,1	113
	2	"	0,98	36,9	83,2
	3	"	0,86	32,1	72,1
	4	"	0,77	30,1	67,6
85% C_2H_5OH -0,01M HNO_3	1,3	1,59	0,87	-	-

* Заданное разрешение достигается соответствующим увеличением или уменьшением высоты колонки.

1,55 мМоля. Так как паспортная величина емкости смолы составляла $3,2 \pm 0,2$ мг-экв/г, то можно сделать вывод, что гадолиний /и другие лантаниды/ из водно-этанольных растворов нитрата аммония адсорбируется в виде двухзарядных комплексов типа $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$, аналогичных по составу комплексам в ацетоновых растворах нитратов ^{/8/}.

Из показанных на рис. 4 кривых элюирования видно, что с увеличением загрузки колонки гадолинием передний фронт полос

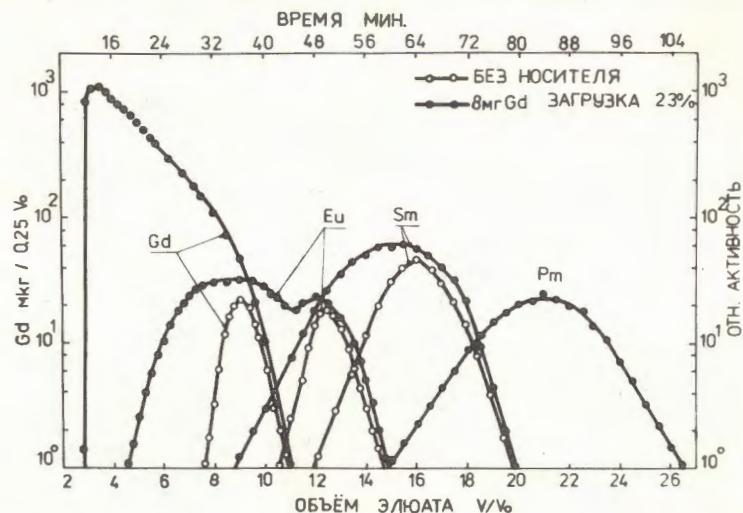


Рис. 4. Разделение р.з.э. на анионообменной микроколонке при различной загрузке ее гадолинием. Элюент - 75% C_2H_5OH - 0,6М NH_4NO_3 - 0,01М HNO_3 . Колонка: 2 ммх100 мм Дауэкс 1х8, NO_3^- -форма, 25-30 мкм. Температура - 70°C.

вымывания элементов смещается в сторону начала элюирования, что ведет к большему перекрытию пиков и, как следствие, - к снижению химического выхода радиоэлементов. Для гадолиния это вполне понятно и обусловлено удлинением насыщенной зоны адсорбции и соответствующим уменьшением количества смолы с незаполненной емкостью. Для других р.з.э., которые адсорбируются лучше, чем гадолиний, смещение переднего фронта пиков можно объяснить вытесняющим действием гадолиния. Это влияние очень существенно для европия, который вымывается непосредственно за гадолинием, но резко уменьшается для более легких элементов.

Задний фронт полос вымывания р.з.э. практически не смещается во всем диапазоне исследованных загрузок колонки. Сле-

довательно, после вымывания основного количества гадолиния остаток его в колонке и, соответственно, в элюате более легких р.з.э. мало зависит от загрузки. Это обстоятельство в сочетании с хорошей воспроизводимостью кривых элюирования позволяет по результатам модельных опытов получать препарат радиоэлементов с заданным обогащением при значительных отклонениях веса мишени от стандартного.

Следует заметить, что качество разделения и выход радиоэлементов при работе на "больших" колонках /диаметром 6-20 мм/ несколько ниже, чем на микроколонке. Это обусловлено, главным образом, более крупным размером зерен смолы /50-80 мкм/, а также меньшим отношением высоты колонки к ее диаметру. Однако, несмотря на это, как видно из приведенных в табл. 4 данных, при использовании этанольных растворов элюента достигаются почти такие же результаты разделения, как с помощью метанольного раствора ^{/4/} и, следовательно, этанол можно считать вполне удовлетворительным заменителем метанола.

Таблица 4

Разделение гадолиния и микроколичеств европия /самария/. Колонка - 6 ммх230 мм Дауэкс 1х8 60-80 мкм, NO_3^- - форма

Условия элюирования	Загрузка колонки		Время вымывания ход* , мин	Химический выход* , %	
	мг Gd	%		Eu	Sm
75% C_2H_5OH - 0,6М	6	1,15		20	85
NH_4NO_3 - 0,01М HNO_3	15	2,90	43	15	80
$v = 2,5$ см/мин	60	11,5		6	72
	120	23,0		4	60
75% C_2H_5OH - 1,0М					
NH_4NO_3 - 0,01М HNO_3	60	11,5	35	10	75
$v = 5$ см/мин					

* Содержание гадолиния в фракции микрокомпонентов не превышает 2 мкг.

ВЫВОДЫ

1. Изучено анионообменное поведение гадолиния, европия и самария в системе: водно-этанольный раствор нитрата аммония - Дауэкс 1x8. Установлено, что с повышением концентрации этанола факторы разделения элементов возрастают и почти достигают величин, характерных для метанольных систем. Но при этом коэффициенты распределения в $2,5 \pm 3$ раза выше, чем в метанольных растворах.

2. На основании зависимостей величин K_d , α и ВЭТТ от рабочих параметров найдены оптимальные условия анионообменного разделения макроколичеств гадолиния и микроколичеств более легких р.з.э.: содержание этанола в элюенте - 75% /объемных/; концентрация нитрата аммония - 0,45-0,60 М; скорость потока элюента - 2,5-3 см/мин; температура элюента - 2,5-3 см/мин; температура - 70°C.

3. Эффективность разделения почти такая же, как при использовании метанольных растворов, и поэтому этанол можно считать вполне удовлетворительным заменителем метанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халкин В.А., Молнар Ф., Хорват А. Авт. свид. на изобретение. Бюлл. ОИПОТЗ №191505, 1967, №4, с.23.
2. Молнар Ф., Хорват А., Халкин В.А. ОИЯИ, 2669, Дубна, 1966.
3. Molnar F., Horvath A., Khalkin V.A. J. of Chromatogr., 1967, 26, p.225.
4. Молнар Ф., Лебедев Н.А. ОИЯИ, 6-3955, Дубна, 1968.
5. Молнар Ф., Лебедев Н.А. ЖАХ, 1969, т. XXIV, вып.8, с.1152.
6. Молнар Ф. и др. Радиохимия, 1966, 8, 2, с.183.
7. Karger B.L. In: Modern Practice of Liquid Chromatogr. (J.J.Kirkland, ed.). New York, 1971, p.14.
8. Полуэктов Н.С., Ефрятина Н.П. Укр. хим. журн., 1971, 37, с.697.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 декабря 1979 года.