

H-379

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



201<sub>i</sub>-75

12 - 8180

208/2-75

Нго Куок Быу

ОТДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ И СКАНДИЯ  
ОТ ТЯЖЕЛЫХ Р.З.Э. МЕТОДОМ  
АНИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1974

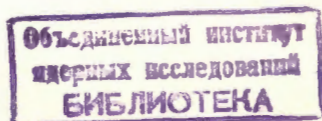
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

12 - 8180

Нго Куок Быу

ОТДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ И СКАНДИЯ  
ОТ ТЯЖЕЛЫХ Р.З.Э. МЕТОДОМ  
АНИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Направлено в журнал "Радиохимия"



Нго Куок Быу

12 - 8180

Отделение иттрия и скандия от тяжелых р.э.э.  
методом анионообменной хроматографии

Изучалась возможность отделения Y и Sc от тяжелых р.э.э. на колонке из Дауэкс-1 x 4 соответствующей анионной формы в трех средах: роданидах аммония, фосфорной кислоте и смеси различного состава ледяной уксусной кислоты с ацетоном. Лучшее отделение достигалось в уксусноорганической среде. При этом полное отделение тяжелых от легких р.э.э. и иттрия происходило при вымывании смесью 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40% ацетона. Сорбция проводилась из смеси 40%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 60% ацетона.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.

Дубна, 1974

При радиохимическом излучении массовых и изотопных распределений продуктов ядерных реакций с тяжелыми ионами часто возникает задача отделения тяжелых р.э.э. от иттрия и скандия, так как в некоторых случаях активность изотопов иттрия и скандия на несколько порядков превышает активность фракции редкоземельных элементов. Число работ, относящихся к решению этой задачи, мало.

Мур<sup>/1/</sup> и Хэфф<sup>/2/</sup> указали на возможность отделения иттрия от тяжелых р.э.э. при экстракции четвертичными аммониевыми основаниями (aliquat - 336) из роданидной среды. Кольман и др.<sup>/3/</sup> использовали анионообменную хроматографию в роданидной среде. В работах Белопольского и др.<sup>/4/</sup>, Макдональда и др.<sup>/5/</sup> было показано, что ТТА в циклогексане количественно экстрагирует скандий при pH 1,5-2, в то время как лантаниды не экстрагируются. Хамагучи и др.<sup>/6/</sup> показали, что роданидный комплекс скандия сильно адсорбируется на Дауэкс-1 из раствора 2M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  - 0,5M HCl с коэффициентом распределения  $K_d > 10^4$ , в то время как р.э.э. и иттрий в этих условиях имеют  $K_d < 1$ . Разделение р.э.э. анионообменной хроматографией в уксуснокислой среде изучено достаточно подробно, но данных по отделению р.э.э. от иттрия и скандия в этой системе встречается очень мало. В фундаментальной работе Ван-ДенУинкеля<sup>/7/</sup> приведены значения  $K_d$  / почти для всех элементов периодической таблицы / в системе Дауэкс-1x8 -  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Величины коэффициентов распределения дают основание полагать, что можно успешно отделить иттрий и скандий от всех р.э.э. Так, в 16,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $K_d$  для

Sc и Y равны 2 и 65, соответственно, в то время как Lu и Eu имеют  $K_d$ , равные 1500 и 5000, соответственно.

Недавно в литературе появилась работа Полковской-Мотренко и др. /8/, посвященная анионообменному разделению элементов в среде фосфорной кислоты. Из данных по коэффициентам распределения следует, что можно легко отделять иттрий от всех р.з.э. и скандия, поскольку он совершенно не адсорбируется на смоле во всем диапазоне концентраций  $H_3PO_4$ , в то время как р.з.э. и Sc хорошо поглощаются смолой в области низких концентраций кислоты.

В данной работе изучалась возможность отделения иттрия и скандия от тяжелых р.з.э. методом анионообменной хроматографии в средах роданида аммония, фосфорной кислоты и смеси безводной уксусной кислоты с ацетатом различного состава на колонке из Дауэкс-1х4 в соответствующей форме.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах применялись следующие коммерческие радиоактивные изотопы  $^{46}Sc$ ,  $^{91}Y$ ,  $^{144}Ce$ ,  $^{155}Eu$ ,  $^{169}Y$  без добавления носителей. Во всех случаях использовалась колонка с Дауэкс-1х4 /100-200 Mesh/ размером 3,4 см х 0,3 см. Смола из хлоридной формы переводилась в форму  $SCN^-$  или  $PO_4^{3-}$  путем пропускания через колонку 3М растворов  $NH_4SCN$  или  $H_3PO_4$  до тех пор, пока на выходе не получалась отрицательная реакция на хлорид-ион. Для перевода анионообменной смолы в ацетатную форму определенное количество смолы, находящейся в форме  $Cl^-$ , контактировало с избытком ледяной уксусной кислоты путем встряхивания в течение 48 часов. Затем часть обработанной смолы наносилась на колонку. Колонка тщательно промывалась дистиллированной водой и несколькими миллилитрами безводной уксусной кислоты. Последнюю операцию необходимо проводить только перед опытом. Исходный 5М раствор роданида аммония пропускать через анионообменную колонку для удаления железа. Далее с помощью роданистоводородной кислоты

pH раствор доводился до 3,5, так как при повышенном значении pH раствор быстро желтеет. Растворы роданида аммония меньших концентраций готовились из исходного 5М раствора разбавлением. Роданистоводородную кислоту получали путем пропускания раствора  $NH_4SCN$  через колонку с катионитом в  $H^+$ -форме. Коэффициенты распределения /для случаев, когда  $K_d < 100$ / определялись по формуле /9/

$$K_d = \frac{V_{max} - v_{CB}}{m},$$

где  $V_{max}$  - объем вымывающего раствора, соответствующий максимуму пика, в мл;  $v_{CB}$  - свободный объем колонки, в мл;  $m$  - вес сухой смолы соответствующей формы, в гр.

В процессе хроматографического разделения скорость элюирования поддерживалась постоянной 0,25 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Роданидная среда

На рис. 1 представлены кривые сорбции трехвалентных Yb, Y и Sc в зависимости от концентрации роданидных ионов при постоянной кислотности и pH = 3,5. Очевидно, иттербий значительно лучше адсорбируется на колонке, чем иттрий и скандий. На рис. 2 показано хроматографическое разделение этих элементов при вымывании 5М раствором  $NH_4SCN$  с pH = 3,5. Как видно из рисунка, при этом достигается довольно хорошее отделение Yb от Y и Sc, хотя и наблюдается небольшое перекрытие пиков. При 70-80%-ном химическом выходе иттербия был достигнут коэффициент очистки его от иттрия и скандия порядка  $10^3$ .

### Фосфорнокислая среда

Внимательное рассмотрение работы /8/ позволяет сделать вывод, что приведенные в ней данные по анионообменному поведению Y и некоторых р.з.э. в среде  $H_3PO_4$  явно ошибочны. На рис. 3 приведены полученные нами значения

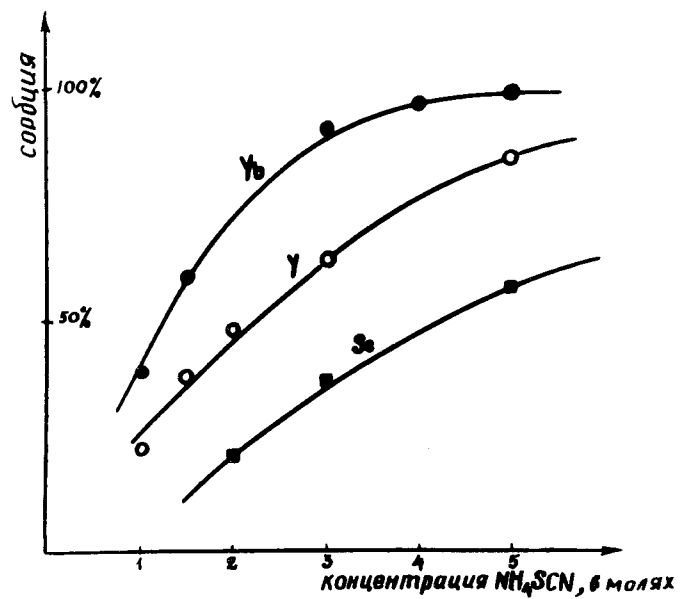


Рис. 1. Сорбция Sc, Y и Yb на колонке Дауэкс-1x4 в  $\text{SCN}^-$ -форме в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ .

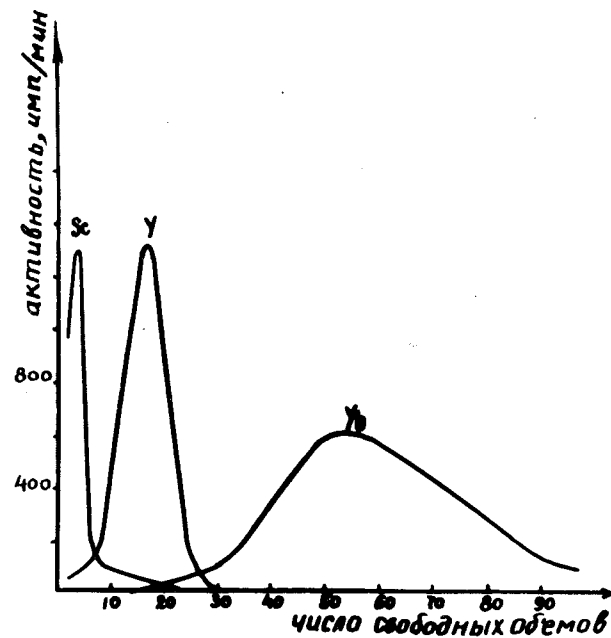


Рис. 2. Вымывание Sc, Y и Yb  $5\text{M NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ . Колонка Дауэкс-1x4 в  $\text{SCN}^-$ -форме размером  $3,4 \times 0,3 \text{ см}^2$ ,  $v_{\text{CB}} = 11$  капль.

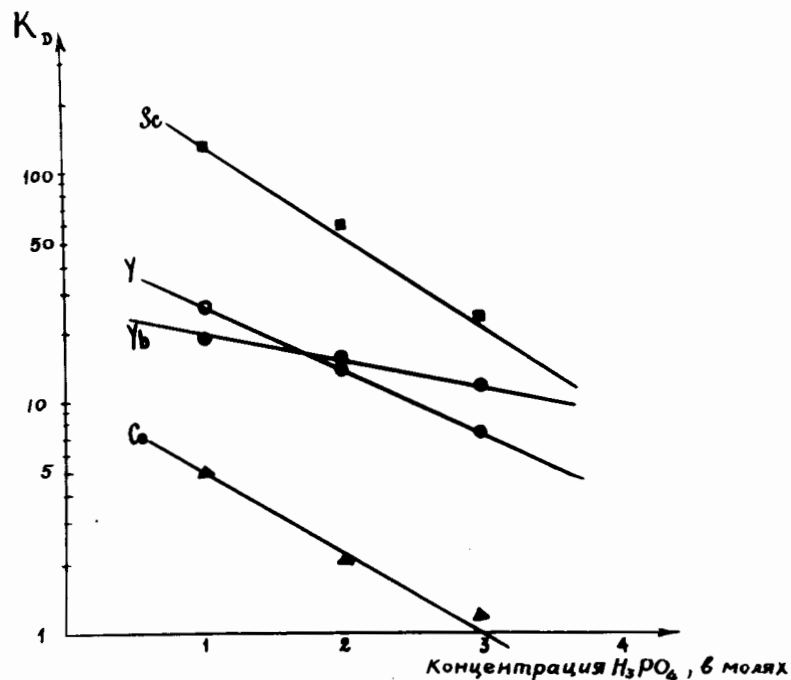


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения на Дауэкс-1х4 в форме  $PO_4^{3-}$  от концентрации фосфорной кислоты.

$K_d$  на Дауэкс-1х4 в форме  $PO_4^{3-}$  в зависимости от концентрации  $H_3PO_4$ . Видно, что в области малых концентраций кислоты иттрий адсорбируется лучше, чем р.з.э. Очевидно, фосфорнокислая среда более пригодна для отделения скандия от р.з.э. и иттрия. На рис. 4 представлена хроматограмма отделения Sc от р.з.э. и Y. Полное отделение Sc достигается при пропускании 25 свободных объемов 1M  $H_3PO_4$ .

#### Ацетон-уксусная среда

Используя данные работы /7/, мы попытались провести отделение р.з.э. от Y и Sc. Однако все попытки оказались безрезультатными. Проведенные нами эксперименты показали, что в чистой /100%/ уксусной кислоте иттрий и р.з.э. практически не поглощаются смолой, что согласуется с данными Урубая и Коркиша /10/, Хазана и др. /11/ /рис.5/. В отмеченных выше работах сорбцию р.з.э. и Y проводили из смеси 5%  $CH_3COOH$  с 95%-ным органическим растворителем /изопропанол, тетрагидрофуран, ацетон и пр./ В этих условиях р.з.э. и Y хорошо адсорбируются, причем сорбция увеличивается с увеличением атомного номера р.з.э.

Из рис. 5 следует, что наши данные совпадают с данными этих авторов, а именно: в смеси 90% ацетона и 10%  $CH_3COOH$  р.з.э. и иттрий хорошо адсорбируются, а при 100%-ной концентрации  $CH_3COOH$  они практически не задерживаются на колонке, кроме скандия, который сильно поглощается смолой во всем интервале изменения состава смеси раствора. При постепенном изменении состава смеси в сторону увеличения концентрации  $CH_3COOH$  нами было обнаружено, что адсорбционная способность легких р.з.э. и иттрия уменьшается заметно быстрее по сравнению с тяжелыми р.з.э. Исходя из этих результатов, можно ожидать хорошее отделение иттрия и скандия от тяжелой фракции р.з.э. С этой целью сорбция проводилась из смеси 60% ацетона и 40%  $CH_3COOH$ . В этих условиях Yb полностью поглощается смолой, а Eu и Y начинает выходить из колонки сразу после первого свободного объема. Вымывание Y и легких р.з.э. осуществлялось с помощью смеси 40% ацетона и 60%

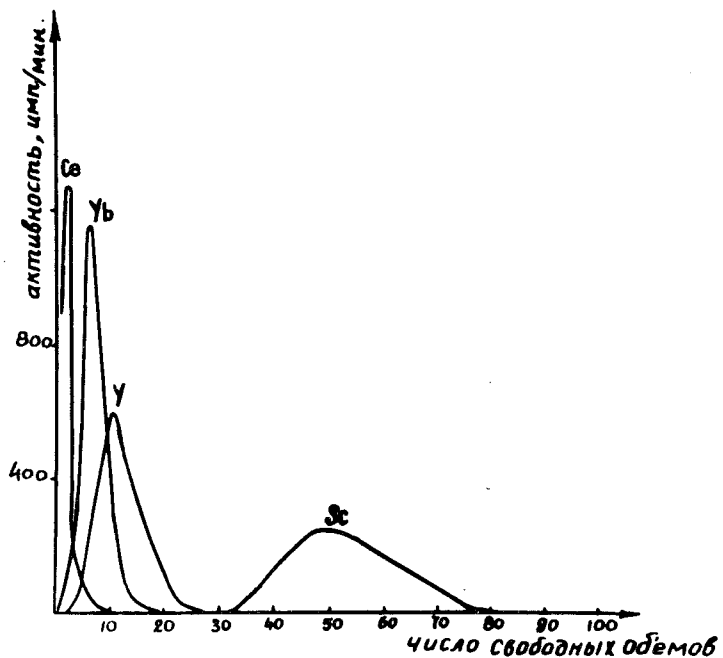


Рис. 4. Вымывание р.з.э., Y и Sc раствором 1M  $H_3PO_4$ . Колонка Дауэкс-1x4 в  $PO_4^{3-}$ -форме размером 3,4x x0,3 см,  $v_{CB} = 12$  капель.

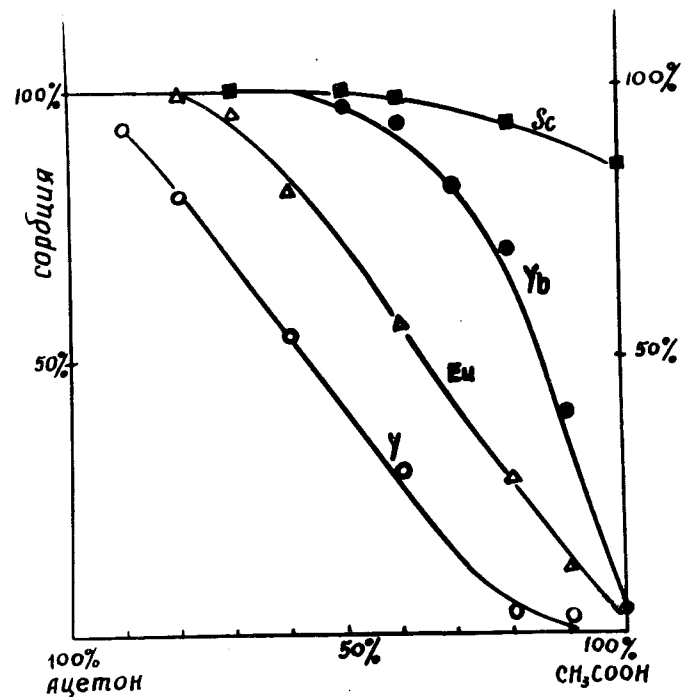


Рис. 5. Сорбция р.з.э., Y и Sc на колонке Дауэкс-1x4 в  $CH_3COO^-$ -форме из смеси ацетона с уксусной кислотой различного состава.

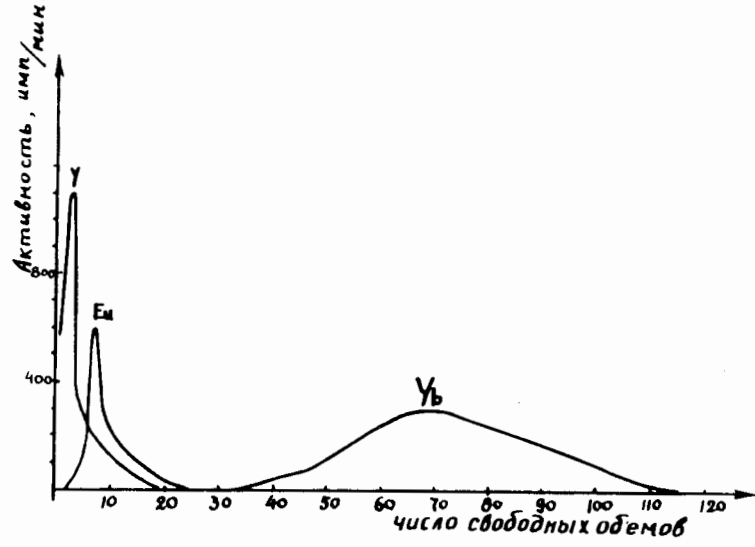


Рис. 6. Вымывание р.з.э. и Y смесью 40% ацетона + 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Колонка Дауэкс-1x4 в  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -форме размером 3,4x0,3 см,  $v_{\text{CB}} = 24$  капель. Сорбция из среды 60% ацетона и 40%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Таблица 1

Коэффициенты распределения для Sc, Y и Yb на колонке Дауэкс-1x4 в системах:  $5\text{M NH}_4\text{SCN}$  при  $\text{pH} = 3,5$ ,  $1\text{M H}_3\text{PO}_4$  и смесь 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 40% ацетона

Элемент	Коэффициент распределения $K_d$		фактор разделения $\frac{Y_b}{a Y}$
	$5\text{M NH}_4\text{SCN}$	$1\text{M H}_3\text{PO}_4$	
Sc	8	125	$\gg 100$
Y	39	27	4
Yb	118	15	120
	3	1,8	30



$\text{CH}_3\text{COOH}$ . При этом Y и Eu выходят узкими пиками, а Yb и Sc остаются на колонке. Иттербий легко можно вымывать 100%-ным раствором уксусной кислоты. Скандий начинает выходить из колонки только при промывании разбавленным раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или водой.

В табл. I для сравнения приводятся коэффициенты распределения ( $K_D$ ) и фактор разделения ( $\alpha$ ) иттрия и иттербия в трех исследуемых системах. Данные настоящей работы показывают, что лучшим из изученных нами методов отделения и очистки тяжелых р.з.э. от иттрия и скандия служит уксусно-ацетоновая система. Для отделения скандия можно также использовать фосфорнокислую среду. Эти две системы также могут использоваться для радиохимического выделения скандия и иттрия при активационном анализе различных минеральных пород.

Автор выражает свою признательность К.А. Гаврилову и Ю.С.Короткину за консультации и ценные замечания.

### Литература

1. F. Moore. *Anal. Chem.*, 36, 2158 (1964).
2. E. Huff. *J. Chromatogr.*, 27, 229 (1967).
3. J. Coleman, L. Aspray. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1169 (1969).
4. М. Белопольский, Н. Попов. Труды Всесоюзного научно-исследовательского геологического института, 117, 111, 1964.
5. J. McDonald, J. Yoe. *Anal. Chim. Acta*, 28, 264 (1963).
6. H. Hamaguchi, N. Onuma. *Talanta*, 11, 495 (1964).
7. Van Den Winkel, De Corte, *Anal. Chim. Acta*, 56, 241 (1971).
8. H. Polkowska-Motrenko, R. Dybczynski. *J. Chromatogr.*, 88, 387 (1974).
9. Ф. Мольнар, В. Халкин, Э. Херрман. Получение радиоактивных препаратов нейтронодефицитных изотопов. Обзор ЭЧАЯ, т. 4, в. 4, стр. 1077 /1973/.
10. S. Urubay, J. Korkisch. *Talanta*, 11, 721 (1964).
11. I. Hazan, J. Korkisch. *Anal. Chim. Acta*, 31, 467 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел  
7 августа 1974 года.