

объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

1247 83

11.3.83

12-82-852

До Ким Тюнг, Н.А.Лебедев, Нгуен Гуинь Май,  
Нгуен Конг Чанг, В.А.Халкин

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
И ВЫДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
НЕРАСТВОРИМЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1982

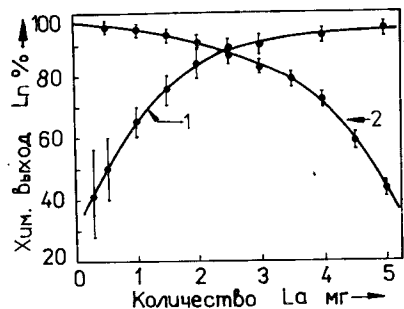
Концентрирование и выделение малых и ультрамалых количеств редкоземельных элементов /РЗЭ/ из образцов весом в несколько граммов - типичный и в большинстве случаев обязательный процесс при решении радиохимических и аналитических задач с этими элементами. Так, например, для инструментального анализа природных материалов применялось катионообменное концентрирование РЗЭ<sup>1/1/</sup>. Однако при использовании колонок на основе КУ-2 и растворов HCl в качестве элюента достигнуть хорошего разделения лантанидов и полного отделения их от макроэлементов не удается.

Достаточно селективное и полное извлечение микроколичеств РЗЭ из редкоземельных материалов может быть выполнено путем сорбции их на катионитной колонке из фторидных растворов с последующим элюированием насыщенным раствором  $H_3BO_3$  в  $4 \pm 6M$   $HNO_3$  или  $HCl$ <sup>2/</sup>. Этот метод, вполне удовлетворительный при использовании в аналитических целях, из-за относительно больших затрат времени и некоторых технических трудностей, характерных для работы с высокорadioактивными препаратами, в радиохимической практике применялся мало.

При исследованиях реакций глубокого расщепления тантала<sup>3/</sup> и получении препаратов РЗЭ для ядерной спектроскопии<sup>4/</sup> выделение их из облученных мишеней чаще производилось методом соосаждения с фторидом лантана из фторидно-азотнокислого раствора.

Важную роль при этом играет количество используемого носителя. С его увеличением возрастает выход РЗЭ при соосаждении, но для удовлетворительного по качеству хроматографического разделения требуется увеличивать размер колонки, что нежелательно. С уменьшением количества  $LaF_3$  создаются более благоприятные условия для разделения РЗЭ и, как видно из рисунка, возрастает степень извлечения их в процессе сорбции на катионите. Однако на стадии соосаждения выход радиолантанидов падает, а при концентрации носителя менее 10 мкг/мл наблюдается плохая воспроизводимость результатов.

Так как растворимость фторидов РЗЭ в растворах HF должна быть очень мала / $ПР \approx 10^{-18}$ /, низкий их выход, вероятно, обусловлен образованием коллоидного раствора, из которого твердая фаза обычно применяемыми средствами /в частности, центрифугированием/ выделяется не полностью. Тогда получающийся в отдельных опытах относительно высокий выход РЗЭ можно объяснить образованием псевдоколлоида, т.е. сорбцией коллоидных частиц фторида на более крупных частицах случайных загрязнений и более полным отделением их от раствора. Для проверки этих предположений и разработки более эффективной методики выделения микроколичеств РЗЭ из фторидных



Химический выход радиоизотопов РЗЭ в процессе их выделения: 1 - соосаждение с  $\text{LaF}_3$  из раствора танталовой мишени /4 г Та, 20 мл  $\text{HF}$  + 3 мл  $\text{HNO}_3$ /; 2 - адсорбция на катионите  $\approx 12$  мг/ из насыщенного раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в 0,1М  $\text{HCl}$  /5 мл/.

растворов было исследовано их поведение в присутствии некоторых нерастворимых мелкодисперсных веществ, выполняющих роль коллектора для фторидов РЗЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторидные растворы тантала готовили растворением металла  $\approx 4$  г/ в концентрированной  $\text{HF}$  /20 мл/ при добавлении порциями концентрированной  $\text{HNO}_3$  /3-4 мл/. К раствору добавляли 20 мл воды, радиоактивные индикаторы, вещество - коллектор /15-30 мг/ и, при необходимости, определенное количество РЗЭ, выполняющего роль изотопного носителя. После перемешивания в течение 1-2 мин отделяли твердую фазу от раствора фильтрованием через пористый тефлон<sup>5/</sup> со скоростью 5-15 мл/см<sup>2</sup>. мин.

Образцы природных материалов для анализа на содержание РЗЭ разрушали классическими методами<sup>6/</sup>. Раствор упаривали досуха и обрабатывали концентрированной  $\text{HF}$ . Если образец содержал большое количество кальция  $> 200$  мкг/мл/, то фторидный раствор упаривали досуха, а осадок фторидов растворяли насыщенным раствором  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в 3М  $\text{HCl}$  /при нагревании/. К раствору добавляли 3-4 мг железа и осаждали аммиаком гидроокись, с которой РЗЭ соосаждаются количественно. После нагревания /с целью лучшей коагуляции гидроокиси/ и медленного охлаждения раствора осадок отделяли центрифугированием, промывали разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворяли в концентрированной  $\text{HF}$ . Далее работали как с раствором тантала.

Полученные после фильтрования фторидных растворов осадки обрабатывали при нагревании насыщенным раствором  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в 0,2М  $\text{HCl}$  /5 мл/. Перешедшие в раствор РЗЭ сорбировали на катионите  $\approx 15$  мг Дауэкс 50x8, 25-35 мкм/, промывали смолу 0,1М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и водой, переносили в колонку и производили элюирование лантанидов раствором  $\alpha$ -оксиизобутирата аммония<sup>7/</sup>.

В качестве нерастворимых коллекторов использовали катионит Дауэкс 50x8 /25-45 мкм/, анионит Дауэкс 1x8 или IRA-400 /35-55 мкм/, целлюлозу "для хроматографии", активированный уголь АГ-3

/100-160 мкм/ и графит /45-63 мкм/. Радиоактивными индикаторами служили нейтронодефицитные изотопы РЗЭ в свободном от носителя состоянии, выделенные из танталовых мишеней<sup>4/</sup>. Измерение активности производили на стандартной радиометрической аппаратуре. Весовые количества лантанидов после хроматографического разделения определяли комплексометрическим титрованием диэтилен-триаминпентауксусной кислотой с арсеназо-3 в качестве индикатора эквивалентной точки<sup>8/</sup>.

Используемые в работе реактивы были квалификации "х.ч.", "<sup>14</sup>д.а." или "<sup>14</sup>" и дополнительной очистке не подвергались. Металлический тантал содержал до 3% ниобия. Примеси РЗЭ в нем доступными нам методами анализа не обнаруживались и, по оценкам, составляли меньше  $10^{-5}$  %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таблица 1

Извлечение РЗЭ из фторидно-азотнокислого раствора тантала /40 мл, 12М  $\text{HF}$ , 1М  $\text{HNO}_3$ , 4 г Та/ в присутствии целлюлозы /30 мг/

Количество РЗЭ, мкг	0,1	3	25	50	1000	2500
Степень извлечения, %	70 $\pm$ 10	70 $\pm$ 10	85 $\pm$ 5	95 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2	98 $\pm$ 1

Сравнение данных рисунка и табл.1 показывает, что в присутствии в растворе нерастворимого мелкодисперсного носителя в количестве 0,4 $\pm$ 0,8 мг/мл достаточно высокая степень извлечения РЗЭ из фторидных растворов наблюдается и в случае, когда эти элементы присутствуют в свободном от изотопного носителя состоянии, т.е. при концентрациях меньше  $1 \cdot 10^{-7}$  г/мл. Извлечение 85-95% лантанидов наблюдается при концентрациях элемента-носителя, в 100 $\pm$ 200 раз меньших, чем в отсутствие нерастворимого коллектора. При концентрации изотопного носителя  $\geq 25$  мкг/мл извлечение лантанидов из раствора достигает 99%. Аналогичные результаты, как видно из табл.2, получаются при использовании других коллекторов, как имеющих функциональные группы, так и "инертных" веществ, например, графита.

Таблица 2

Поведение микроколичеств РЗЭ в процессе их выделения из фторидно-азотнокислого раствора и подготовки к хроматографическому разделению при использовании нерастворимых коллекторов

Процесс	Коллектор 15 мг	Катионит 30 мг	Целлюлоза 30 мг	Анионит 30 мг	Актив. уголь 20 мг	Графит 30 мг
Извлечение из раствора: 40 мл 12МННF - 1М ННО <sub>3</sub> , 4 г Та, 1 мг La, %	97 <sub>+2</sub>	97 <sub>+2</sub>	94 <sub>+3</sub>	96 <sub>+4</sub>	96 <sub>+3</sub>	
Десорбция с коллектора раствором: Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub> нас. - 0,2М НСl /5 мл/, %	5 <sub>+3</sub> *	95 <sub>+3</sub>	98 <sub>+1</sub>	94 <sub>+4</sub>	94 <sub>+2</sub>	
Сорбция на катионите /15 мг/ из 5 мл раствора: Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub> нас. - 0,2М НСl, %	95 <sub>+3</sub>	92 <sub>+2</sub>	92 <sub>+4</sub>	96 <sub>+3</sub>	92 <sub>+1</sub>	

\* Низкая степень десорбции обусловлена ионообменной сорбцией РЗЭ на катионите, происходящей одновременно с растворением фторидов.

Эти результаты позволяют рассматривать извлечение РЗЭ как процесс захвата коллектором мелкодисперсных /а в случае микрограммовых количеств РЗЭ - коллоидных/ осадков фторидов этих элементов. В пользу такого предположения говорит тот факт, что при больших скоростях фильтрования раствора /≥20 мл/см<sup>2</sup>мин/ наблюдается уменьшение выхода. Однако если фильтрат снова пропустить через фильтр с меньшей скоростью /≤15 см/мин/, то извлечение становится нормальным, т.е. соответствует данным табл.1 и 2.

Другим аргументом, подтверждающим наше предположение и опровергающим ионообменный механизм сорбции микроколичеств РЗЭ на катионите, принятый в работе /2/, является отсутствие заметной зависимости степени их извлечения от кислотности среды. Так, при изменении концентрации ННО<sub>3</sub> во фторидном растворе от 0,3М до 3М извлечение РЗЭ в присутствии 15 мг Дауэкс 50x8 было практически постоянным, т.е. не выходило за пределы ошибок, приведенных в табл.2.

Распределение мелкодисперсного осадка фторидов РЗЭ на развитой поверхности коллекторов создает благоприятные условия для их растворения в борной кислоте. Приведенные в табл.2 результаты десорбции РЗЭ с коллекторов насыщенным раствором Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> в 0,2М НСl получены после двухминутного контакта раствора с осадком, в то время как переводение в раствор фторидов, осажденных без добавления мелкодисперсных коллекторов, занимает не менее 8 мин.

Из табл.2 также видно, что степень ионообменной сорбции лантанидов на катионите из борнокислых растворов, полученных после обработки осадков коллекторов, во всех случаях приблизительно одинакова и практически такая же, как при работе непосредственно с фторидами. Поскольку в дальнейший процесс подготовки смолы к хроматографическому разделению и в само разделение каких-либо изменений не вносится, из приведенных данных можно заключить, что применение нерастворимых инертных коллекторов при выделении радиоизотопов РЗЭ из танталовой мишени позволяет существенно повысить их химический выход и сократить затраты времени. Особенно удобен в этом отношении катионит, на основе применения которого разработана более быстрая методика получения препаратов радиолантанидов /9/. Благодаря тому, что растворение фторида и ионообменная сорбция РЗЭ на смоле происходят одновременно, сокращается не только время процесса, но и снижаются механические потери элементов, неизбежно происходящие при разделении фаз /осадков и растворов/ и переносе малых объемов веществ из сосуда в сосуд. Кроме того, заметно упрощается технология выполнения отдельных операций и повышается воспроизводимость результатов, что в условиях дистанционной работы имеет важное практическое значение.

Реально выход РЗЭ по этой методике увеличивается приблизительно в 1,5 раза и достигает 85%. Затраты времени снижаются на 25-30 мин и до получения, например, лютеция, выходящего из хроматографической колонки первым, составляют 30-35 мин. Все это позволило получать высокоактивные препараты короткоживущих /T<sub>1/2</sub> ≥ 10 мин/ изотопов и провести детальные спектроскопические исследования некоторых из них /<sup>165</sup>Lu - T<sub>1/2</sub> = 11,3 мин; <sup>163</sup>Yb - T<sub>1/2</sub> = 11,4 мин/ /10-11/.

С точки зрения аналитического применения нерастворимых коллекторов важно знать, как влияют на степень извлечения лантанидов из фторидных растворов другие элементы, обычно присутствующие в лантанидсодержащих рудах и минералах. Результаты исследований на искусственных смесях, содержащих сопутствующие элементы в количествах, аналогичных их содержанию в природных образцах, представлены в табл.3.

Видно, что низкая степень извлечения РЗЭ наблюдается только при большом содержании кальция. Причину этого установить не удалось, но при необходимости кальций легко отделить соосаждением лантанидов с гидроокисью железа.

Таблица 3

Извлечение РЗЭ из раствора 12M HF - 1M HNO<sub>3</sub> /40 мл/  
с помощью нерастворимых коллекторов в присутствии  
примесей

Количества присутствующих элементов /мг/					Степень извлечения, %
La	Mg	Ca	Al	Fe	
1	2	-	-	-	98 <sub>+1</sub>
1	-	5	-	-	93 <sub>+5</sub>
1	-	100	-	-	35 <sub>+15</sub>
1	-	-	10±30	-	97 <sub>+3</sub>
1	-	-	100	100	92
1	-	-	-	250	97
0,05	-	10	10	10	99*

\* Извлечение РЗЭ из фторидного раствора производилось после осаждения гидроокисей аммиаком.

Полный химвыход РЗЭ в процессе их концентрирования, включая хроматографическое разделение, как из модельных смесей, так и из природных образцов, определенный независимо комплексометрическим титрованием и радиометрически, составил соответственно 84<sub>+2</sub>% и 85<sub>+3</sub>%. По разработанной методике проведен анализ различных руд и концентрата лопарита с известным содержанием РЗЭ. Сравнение полученных результатов с известными данными анализа /табл.4/ показывает хорошее совпадение их как по общему содержанию лантанидов, так и по отдельным элементам. На основании изложенного можно сделать вывод, что предлагаемый метод концентрирования РЗЭ окажется полезным при анализе образцов руд и минералов на содержание лантанидов.

#### ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение микроколичеств РЗЭ во вторично-азотнокислых растворах тантала и некоторых других элементов в присутствии мелкодисперсных нерастворимых веществ /ионообменных смол, целлюлозы, активированного угля и графита/. Установлено, что при добавлении этих веществ в количестве 0,4-0,8 мг/мл существенно увеличивается степень извлечения РЗЭ из раствора.

Таблица 4

Сравнение результатов анализа концентрата лопарита

Определяе- мые элементы	Извест- ные данные	Найдено	Определяе- мые элементы	Известные данные *	Найдено	
Σ Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	33±35	32,5 <sub>+0,5</sub>	Eu	0,003	0,0065 <sub>+0,0005</sub>
La	ОТНОСИТ. ЕД.	1,0	1,0	Gd	0,02	0,012 <sub>+0,002</sub>
Ce		1,8	1,85 <sub>+0,02</sub>	Tb	0,003	-
Pr		0,17	0,18 <sub>+0,01</sub>	Dy	0,005	-
Nd		0,49	0,50 <sub>+0,01</sub>	Er	0,0006	-
Sm		0,03	0,038 <sub>+0,002</sub>	Σ Tb-Lu	-	0,040 <sub>+0,002</sub>

\* Данные ориентировочные.

2. На основе использования катионита разработана методика ускоренного получения радиопрепаратов лантанидов из танталовой мишени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рябухин В.А. и др. ЖАХ, 1973, 23, 11, с.2166.
2. Никитин М.К. ДАН СССР, 1963, т.148, № 3, с.595.
3. Барановский В.И., Мурин А.Н., Преображенский Б.К. Радиохимия, 1962, т.4, вып.4, с.470.
4. Лебедев Н.А. Автореферат диссертации. ОИАИ, 6-7243, Дубна, 1973.
5. Преображенский Б.К. и др. Радиохимия, 1968, т.10, вып.3, с.375.
6. Джеффри П. Химические методы анализа горных пород. "Мир", М., 1973.
7. Vobecky M., Mastalka A. Coll.Czech.Chem.Comm., 1963, 28, p.709.
8. Herrmann E. Dissertation. Technische Universität Dresden, Dresden, 1966.
9. Лебедев Н.А., До Ким Тунг, Нгуен Гуинь Май. Авторское свидетельство СССР от 21.01.74, № 497824. Бюлл. ОИПОТЗ, 1979, № 27, с.145.
10. Адам И. и др. XXIV Совецание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Харьков, 1974. Программа и тезисы докладов... "Наука", Л., 1974, с.122-123.

11. Адам И. и др. XXIV Собрание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Харьков, 1974. Программа и тезисы докладов... "Наука", Л., 1974, с.121-122.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 декабря 1982 года.

До Ким Тьонг и др. 12-82-852  
Концентрирование и выделение микроколичеств  
редкоземельных элементов с использованием нерастворимых  
коллекторов

Исследовано поведение микроколичеств лантанидов во фторидных растворах тантала и некоторых других элементов в присутствии мелкодисперсных нерастворимых веществ /ионообменных смол, целлюлозы, активированного угля, графита/, выполняющих роль коллектора. Отделение осадков от растворов производилось фильтрованием через пористый тефлон. Установлено, что при добавлении этих веществ в количестве 0,4-0,8 мг/мл извлечение  $\geq 90\%$  лантанидов происходит при их концентрации, в 100-200 раз меньшей, чем при непосредственном осаждении фторидов. Разработана методика ускоренного выделения радиоизотопов лантанидов из облученного протонами тантала, пригодная для концентрирования редкоземельных элементов при анализе природных образцов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.  
Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Do Kim Chung et al. 12-82-852  
Concentration and Isolation of Microamounts of Rare Earth  
Elements Using Insoluble Collectors

Chemical behaviour of microamounts of lanthanides in water solutions of fluorides of tantalum and other elements in the presence of insoluble materials as collectors (ion exchangers, cellulose, charcoal, graphite) of high dispersity has been investigated. Separation of precipitates has been carried out by filtration on a porous teflon. In the presence of 0.4-0.8 mg/ml of collectors, about 90% lanthanides could be isolated at their concentration of 100-200 times lower as compared with direct coprecipitation with fluorides. Express method for preparation of radioactive lanthanides from irradiated with high energy protons tantalum has been developed. This technique could also be used for concentration of rare earth elements in analysing materials.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.  
Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.