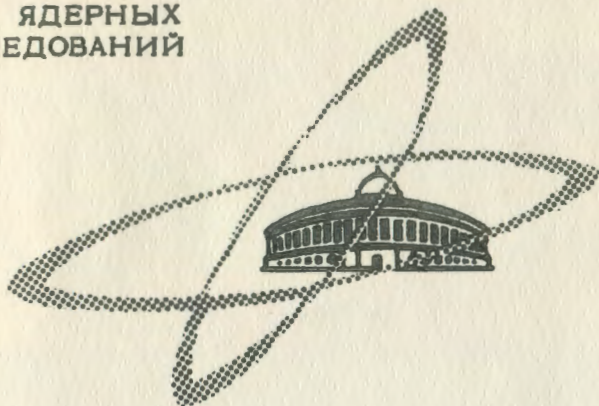


3-553

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2637



ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

М.Г. Земскова, Н. А. Лебедев, Ш. Г. Меламед,
О. Ф. Саункин, Г. В. Сухов, В. А. Халкин,
Э. Херрманн, Г. И. Шманенкова

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
АНАЛИЗА ИТТРИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1966

4183/3 no.

М.Г. Земскова,^{х)} Н.А. Лебедев, Ш.Г. Меламед^{х)},
О.Ф. Саункин,^{х)} Г.В. Сухов,^{х)} В.А. Халкин,
Э. Херрманн, Г.И. Шманенкова^{х)}

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
АНАЛИЗА ИТТРИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Направлено в "Заводскую лабораторию"

^{х)} Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "ГИРЕДМЕТ"

В настоящее время для решения ряда научно-технических задач требуются особо чистый иттрий и его соединения с содержанием примесей редкоземельных элементов (р.э.) и, в первую очередь, более легких, чем гольмий (меньше $10^{-4}\%$). Анализ иттрия на эти примеси - одна из актуальных задач аналитической химии р.э. В таблице 1 приведены имеющиеся литературные данные о предельной чувствительности прямого определения некоторых примесей р.э. в иттрии.

Т а б л и ц а 1

Чувствительность прямого определения некоторых примесей р.э. в иттрии

Метод анализа	Tb	Dy	Gd	Ho	Eu	Литература
Оптико-спектральный	$5 \cdot 10^{-3}\%$	$(1-2) \cdot 10^{-3}\%$	$(1-2) \cdot 10^{-3}\%$	$(1-2) \cdot 10^{-3}\%$	-	/1/
Люминесцентный, на твердых кристаллофосфорах	$\sim 10^{-4}\%$	$\sim 10^{-4}\%$	$\sim 10^{-4}\%$	-	-	/2/
Нейтронно-активационный, у-спектральный вариант	$(3-6) \cdot 10^{-5}\%$	$2 \cdot 10^{-4}\%$	-	-	$(2-4) \cdot 10^{-6}\%$	/3/

Для повышения чувствительности анализа иттрия нами исследована возможность предварительного выделения определяемых редкоземельных примесей методом экстракционной хроматографии. Этот метод был успешно использован для отделения радиоактивных изотопов диспрозия и более легких р.э. от 2 г эрбия, облученного протонами с энергией $660 \text{ Мэв}^{/4/}$, и для предварительного концентрирования этих элементов при анализе эрбия высокой чистоты^{/5/}. Преимуществом метода экстракционной хроматографии по сравнению с применявшимся ранее ионообменным методом концентрирования

редкоземельных примесей^{/8/} является хорошая воспроизводимость, небольшая длительность концентрирования и высокий фактор обогащения примесей.

Сущность метода экстракционной хроматографии состоит в распределении разделяемых элементов между неподвижной органической фазой, фиксированной на инертном носителе, и подвижной водной фазой. Носителем органической фазы может служить любой гидрофобный материал с развитой поверхностью. В нашей работе использовался гидрофобизированный диметилдихлорсиланом $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$ силикагель марок КСК № 2 и № 2,5. В качестве экстрагента была выбрана ди-(2-этилгексил) ортофосфорная кислота (ДЭЭГФК), для которой средний фактор разделения р.э.э. равен $2,5^{/7/}$. Коэффициенты распределения (K_p) для этого экстрагента растут с увеличением атомного номера элемента. Иттрий занимает место между Ho и Er . K_p иттрия в $6\text{M HCl} < 1$, что позволяет при использовании небольших, но обладающих высокой емкостью колонок со 100% ДЭЭГФК после вымывания легких редкоземельных примесей разбавленной кислотой быстро удалять из колонки иттрий.

Экспериментальная часть

Ди-(2-этилгексил) ортофосфорную кислоту выделяли из смеси изооктилфосфатов и очищали по методике, приведенной в работе^{/8/}. Эквивалентный вес полученного экстрагента - 324 хорошо совпадает с его теоретическим значением - 322.

Силикагель марок КСК № 2 и КСК № 2,5 (1:1) с размером частиц 0,06-0,07 мм гидрофобизировали раствором диметилдихлорсилана в четыреххлористом углероде (1:4). Суспензию в течение 3-5 часов кипятили в колбе с обратным холодильником. На 100 г силикагеля брали 40 г диметилдихлорсилана. К высушенному силикагелю при тщательном перемешивании добавляли ДЭЭГФК из расчета 0,75 мл на 1 г носителя. После пропитки сорбент оставался сухим, порошкообразным. Для смачивания сорбента водным раствором кислоты пропитанный экстрагентом силикагель заливали 0,1 N HCl, при перемешивании нагревали до 70-80°C и отделяли от совершенно несмачиваемых частиц центрифугированием. Осадок в виде суспензии помешали в колбу и в течение суток выдерживали при пониженном давлении (10-15 мм ртутного столба) с целью удаления воздуха из пор сорбента. После загрузки сорбента в колонку, описание которой дано ниже, его промывали 10 л 6 M HCl и 1 л 0,1 M HCl.

Соляную кислоту марки "х.ч.", которую использовали для промывки сорбента и в качестве элюента, дополнительно очищали перегонкой. Методику отработывали на спектрально-чистых образцах иттрия. Содержание иттрия в элюате определяли спектрофотометрически с реактивом арсеназо-III^{/9/}.

В качестве радиоактивных индикаторов р.э.э. использовали нейтронодефицитные изотопы гольмия, диспрозия и тербия. Содержание радиоэлементов определяли по интенсивности γ -излучения.

Оптимальные условия разделения выбирали на основании имеющихся данных о разделении эрбия и микроколичеств р.э.э. и предварительных опытов с иттрием. Было установлено, что для выделения концентрата примесей, содержащего более 50% гольмия и свыше 80% более легких р.э.э., загрузка колонки иттрием не должна превышать 10%.

Условия выделения редкоземельных примесей из 1 г иттрия были выбраны следующими:

диаметр колонки - 50 мм, высота слоя сорбента - 450 мм,
количество силикагеля - 325 г,
количество ДЭЭГФК - 258 г,
рабочая температура - 40°C,
элюент для примесей р.э.э. - 2,5 N HCl,
скорость элюирования - 0,8 мл/см² мин.

Сорбент занимает в колонке объем 880 мл. Свободный объем колонки - 400 мл. Емкость сорбента - 0,9 мг-экв/мл.

Схема установки для отделения примесей р.э.э. от иттрия представлена на рис. 1. Основной частью установки является стеклянная колонка (1) диаметром 50 и высотой 800 мм, вставленная при помощи резиновых уплотнений в стеклянную нагревательную рубашку. В нижнюю часть колонки впаивают крупнопористый стеклянный фильтр (7), хорошо удерживающий силикагель и не создающий заметного сопротивления потоку жидкости. Сверху силикагель закрыт перфорированным поливинилхлоридным диском (8) с диаметром отверстий - 1 мм. Это предотвращает взмучивание сорбента при подаче растворов. Колонка закрывается притертой пробкой с 3 вводами. Раствор, содержащий р.э.э., подается в колонку из сосуда (5) при помощи разрежения, создаваемого водоструйным насосом. Элюент поступает из сосуда (4) под давлением 0,2-0,3 атм, создаваемым азотом из баллона. Перед попаданием в колонку элюент проходит через теплообменник (3). Выходящий из колонки раствор через счетчик капель (6) поступает в кварцевый испаритель (8). Колонка (1) и теплообменник (3) нагреваются до 40°C термостатируемой водой. Управление установкой осуществляется системой кранов I-VII.

Концентрирование примесей проводили следующим образом: 1,3 г окиси иттрия растворяли в 5-6 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор упаривали почти досуха, разбавляли 30 мл 0,1 N HCl, нагревали до 60-70°C и пропускали через предварительно нагретую до 40°C колонку со скоростью 0,8 мл/см² мин. Зона адсорбции соответствует 5% загрузке колонки, что указывает на образование в верхней части колонки нормальной соли иттрия Y (ДЭЭГФК)₃.

Объем элюата измеряли при помощи счетчика капель (v капли = 0,05 мл). Прими р.э.э. элюировали, как указывалось выше, 2,5 М HCl со скоростью 0,8 мл/см² мин. Первые 400 мл элюата (свободный объем) отбрасывали. Последующие 2100 мл поступали в испаритель, в котором скорость упаривания устанавливали равной скорости элюирования. Далее элюат собирали фракциями по 10 мл, в которых качественно по реакции с арсеназо-III обнаруживали начало выхода иттрия. Не содержащие иттрия фракции добавляли к концентрату редкоземельных примесей и все упаривали до 20 мл. Оставшийся в колонке иттрий и примеси тяжелых р.э.э. вымывали 6N HCl (3-4 свободных объема), после чего колонку промывали 0,1N HCl (1-2 свободных объема).

Выделение концентрата редкоземельных примесей из 1 г иттрия занимает 3 часа. Общее время, необходимое для концентрирования примесей и подготовки колонки к следующему опыту, составляет 6 часов. Существенный вклад в сокращение времени эксперимента вносит быстродействующий испаритель, позволяющий к концу элюирования иметь концентрат в малом объеме раствора (20 мл). Одновременно регенерируется соляная кислота, расход которой достигает 5 л (6 N HCl) на одно разделение.

При оптико-спектральном окончании анализа в упаренный элюат, содержащий редкоземельные примеси, вносили в качестве соосадителя 20 мг окиси иттрия. Обычно использовали анализируемую окись. Раствор упаривали почти досуха и растворяли в воде. Редкоземельные примеси сосаждали с иттрием в виде оксалатов, которые прокаливали до образования окиси. Окись иттрия смешивали со спектрально-чистым угольным порошком (1:1) и 15 мг смеси загружали в кратер анода. Фотографирование спектров проводили на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм. Время экспозиции - до полного испарения материала (150 сек). На одну фотопластинку фотографировали по два спектра каждой пробы и по два спектра каждого эталона. Всего использовали пять эталонов окиси иттрия с содержанием определяемых элементов от $5 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %. В полученных спектрограммах фотометрировали аналитические линии определяемых элементов (No - 3398,98 Å, Dy - 3393,58 Å; Tb - 3324,40 Å; Gd - 3350,48 Å) и фон вблизи этих линий. Определение неизвестных концентраций производили по градуировочным графикам, выражающим зависимость разности почернения линий и фона ($S_\lambda - S_\phi$) от логарифма концентрации.

В случае активационного окончания анализа облученный тепловыми нейтронами концентрат примесей р.э.э. разделяли на микрохроматографической колонке, используя градиентное элюирование α -оксизобутиратом аммония^{10/}. Схема используемой установки показана на рис. 2. Колонка (1) диаметром 2 мм и высотой 100-110 мм заполнена смолой Dowex 50x8 в NH₄⁺ форме с размером зерен 20-25 микрон. Три последовательно соединенных сосуда V₁, V₂, V₃ служат для получения заданного изменения концентрации элюента. Перемешивание раствора в сосудах V₁ и V₂

осуществляется электромагнитной импульсной мешалкой, состоящей из катушек (3) и запаянных в полиэтилен железных сердечников (2). Чтобы свести к минимуму "мертвый объем" колонки, который может вызвать нарушение заданного изменения концентрации элюента, раствор подается по тонкому шлангу; горлышко колонки заполнено тефлоновым валиком (4). Заполнение сосуда V₂ раствором производится через ввод (5). Скорость элюирования регулируется давлением. Для приготовления растворов элюента использовали 2 M раствор α -оксизобутирата аммония с pH = 4,75.

В результате модельных разделений смесей микроколичеств р.э.э. (от No до La), содержащих радиоактивные изотопы, были найдены следующие оптимальные условия разделения: V₁ = 5 мл, V₂ = 6 мл, C₁ = 0,13 M, C₂ = 0,19 M, C₃ = 1,5 M, скорость элюирования 1 капля (v = 0,03 мл) за 40-50 сек.

Прошедший через экстракционную колонку раствор содержит 1-2 мг/л кремниевой кислоты, поэтому при нейтрализации аммиаком элюата, упаренного до 20 мл, выпадает осадок SiO₂ · n H₂O, на котором количественно адсорбируются редкоземельные примеси. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный гидрофобизированный диметилдихросиланом фильтр № 2, промывали водой и р.э.э. десорбировали 1N HCl (1-2 мл). 5% этого раствора упаривали в кварцевом бюксе, упаковывали в полиэтиленовую пленку и облучали в течение 20 часов в потоке тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{13}$ н / см² сек. После облучения содержимое бюкса растворяли в 3-4 мл 0,1 M HCl и р.э.э. сорбировали 15-20 мг сульфокатионита. Смолу промывали 5 мл 0,15 M NH₄Cl, водой и переносили в колонку. Затем проводили градиентное элюирование р.э.э. α -оксизобутиратом аммония. Активность капель измеряли на торцовом счетчике. Идентификацию р.э.э. проводили по месту вымывания на основании калибровочной кривой и дополнительно подтверждали по периодам полураспада изотопов и поглощению β -излучения в алюминиевых фильтрах.

Количественное содержание элементов определяли сравнением с активностью изотопов, выделенных из эталонной смеси, которую облучали и разделяли в идентичных условиях.

Результаты и обсуждение

Для определения кривых вымывания иттрия и редкоземельных примесей, а также воспроизводимости опытов на экстракционно-хроматографической колонке были проведены модельные разделения спектрально-чистого иттрия в микроколичествах р.э.э. меченых радиоактивными изотопами Tb, Dy и No. Результаты представлены в таблице 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Воспроизводимость места вымывания из колонки примесей р.э.э. и иттрия

Объем элюата в мл до выхода пика элементов			Объем элюата в мл до начала вымывания иттрия		
Ть	Dy	Ho			
942	1713	2300	2690	2720	2560
894	1760	2240	2750	2690	2690
	1800		2662	2690	2699
			2688		

Из кривых элюирования видно, что тербий и диспрозий практически полностью (> 90%) вымываются из колонки до появления иттрия, а гольмий только на 55±5%. Содержание иттрия в концентрате примесей, определенное активационным методом, не превышало 10 мкг. Это соответствует обогащению примесей в 10^5 раз.

По спектрально-хроматографической методике были проанализированы девять образцов окиси иттрия на содержание гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия (таблица 3). Кроме того были проведены анализы четырех образцов иттрия с добавками. Добавки вводили в раствор иттрия, который перед этим был дважды очищен от гольмия и более легких р.э.э. на экстракционно-хроматографической колонке (таблица 4).

В четырех образцах содержание лантана, церия, празеодима, самария, европия, гадолиния и тербия определяли по активационно-хроматографической методике (таблица 3). Следует заметить, что количественное определение содержания элементов в концентратах проводили параллельно оптико-спектральным и нейтронно-активационным методом, причем пробы передавали в зашифрованном виде.

Чувствительность спектрального определения элементов, выделенных из 1 г иттрия, и нейтронно-активационного при использовании 1/20 части концентрата приведена в таблице 5.

Точность определения элементов от La до Dy по спектрально-хроматографической методике равна точности прямого спектрального анализа. Предварительное экстракционно-хроматографическое концентрирование примесей р.э.э. дополнительных ошибок не вносит.

Коэффициент вариации, вычисленный по результатам анализа зашифрованных проб с добавками, равен 19%.

Таблица 3

Результаты спектрально-хроматографического и активационно-хроматографического анализа проб окиси иттрия

№№ проб	Содержание примесей $10^{-4}\%$										
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃		
	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	
1	5	15	0,2	1	0,2	30	34	8	3,5	6	50
2	0,24	0,7	0,12	0,35	0,15	2	1,3	0,2	< 1	0,5	< 0,4
3	1,1	0,7	0,3	6,5	1,1	10	10	0,7	< 1	0,4	< 0,4
4	0,5	0,5	0,14	0,3	0,13	2	2,2	0,3	< 2	0,9	< 1
5								< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,4
6								< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,4
7								< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,4
8								< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,4
9								0,25	< 1	1,2	< 0,5

Примечание: А - активационно-хроматографический анализ, С - спектрально-хроматографический анализ. Знак < означает, что примесь не обнаружена. Разные значения чувствительности объясняются различными исходными навесками: из-за недостатка проб чистого иттрия мы в некоторых случаях проводили опыты с навесками менее 1 г.

Таблица 4

Результаты спектрально-хроматографического анализа по опытам с добавками

№№ проб	Примеси $10^{-4}\%$							
	Gd ₂ O ₃		Tb ₄ O ₇		Dy ₂ O ₃		Ho ₂ O ₃	
	Добавл.	Найдено	Добавл.	Найдено	Добавл.	Найдено	Добавл.	Найдено
1	1,0	0,95	1,0	1,1	1,0	0,87	1,0	0,8
2	0,7	0,90	0,7	0,9	0,7	0,9	0,7	0,8
3	1,0	1,4	1,0	0,95	1,0	1,1	1,0	1,1
4	2,0	2,1	-	-	2,0	1,8	2,0	1,8

Т а б л и ц а 5

Чувствительность определения редкоземельных элементов в 1 г иттрия с предварительным концентрированием примесей (весовые %)

р.э.э. Анализ	1	La	Ce	Pr	Nd
Оптикоспектральное окончание	2	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	$(1-2) \cdot 10^{-4}$	$(1-2) \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Нейтронно-активационное окончание	3	$(1-2) \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$(1-2) \cdot 10^{-7}$	-

1	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
2	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
3	$(1-2) \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$(1-2) \cdot 10^{-6}$	$(1-2) \cdot 10^{-8}$	-	-

В ы в о д ы

1. Разработана аппаратура и методики комбинированного анализа особоличных образцов иттрия на содержание примесей р.э.э. от лантана до гольмия.
 2. Предварительное выделение суммы определяемых примесей для последующего спектрального анализа обеспечивает повышение чувствительности в 50-100 раз.
 3. Нейтронная активация концентрата редкоземельных примесей с последующим их разделением на ионообменной колонке позволяет повысить чувствительность определения большинства элементов в 10^2-10^4 раз.
 4. По разработанным методикам проведен анализ 9 проб чистой окиси иттрия, в которых прямым спектральным анализом примеси не были обнаружены. Получено удовлетворительное совпадение спектрально-хроматографического и активационно-хроматографического анализа.
- Достоверность результатов спектрально-хроматографического анализа подтверждена определением р.э.э. в опытах с добавками.

Л и т е р а т у р а

1. Ш.Г. Меламед. Определение редкоземельных элементов методами эмиссионного спектрального анализа. Диссертация, М (1965).
2. А.В. Карякин, Л.И. Аникина, Л.А. Филаткина. Доклад на международном симпозиуме по чистым материалам. Дрезден, 1965.

3. О.Ф. Саункин. Сб. "Передовой научно-технический и производственный опыт", вып. 6, тема 17, № Р-82 - 230/6, ГИНТИ, М 1962.
4. Э.Херрманн, Х.Гроссе-Рюкен, Н.А. Лебедев, В.А. Халкин. Радиохимия, 6, 756 (1964).
5. Ю.Босхолм, Х.Гроссе-Рюкен, Н.А. Лебедев, Э. Херрманн, В.А. Халкин. Доклад № Е-93 на 20-м конгрессе IUPAC, Москва (1965).
6. Ш.Г. Меламед, А.С. Костыгов, Т.В. Лищенко. Заводская лаборатория 30, 1339 (1964).
7. D.F. Peppard, G.W. Masson, J.L. Maier, W.J. Driscoll. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 334 (1957).
8. D.F. Peppard, J.F. Ferraro, G.W. Mason. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 231 (1958).
9. S.B. Savvin, A.A. Muk. Bull. Inst. Nucl. Sc., "Boris Kidrich", 12, 97 (1961).
10. M. Vobecky, A. Mařalka. Coll. Czech. Chem. Com., 28, 709 (1963).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 марта 1966 г.

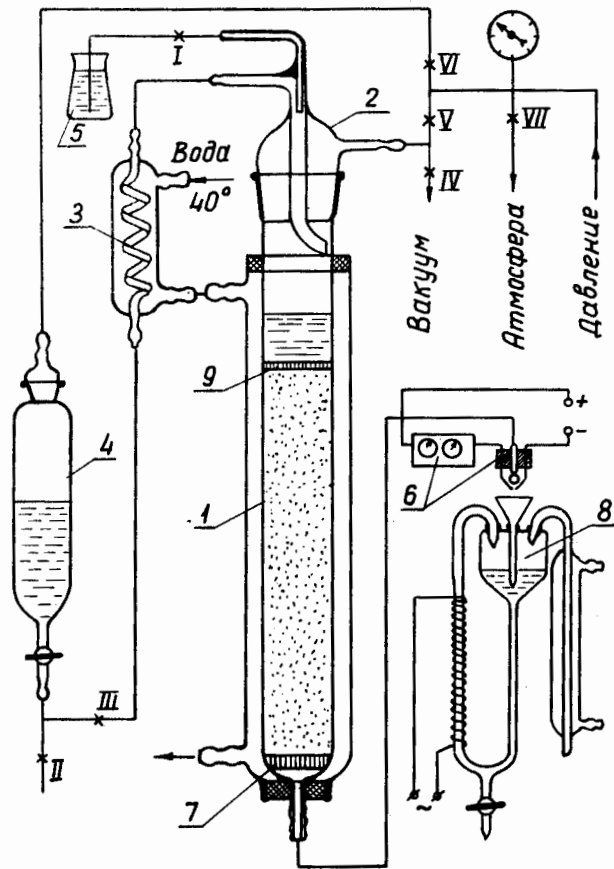


Рис. 1. Схема экстракционно-хроматографической колонки для разделения 1 г иттрия и микроколичеств гольмия и более легких р.э.э. (пояснения в тексте).

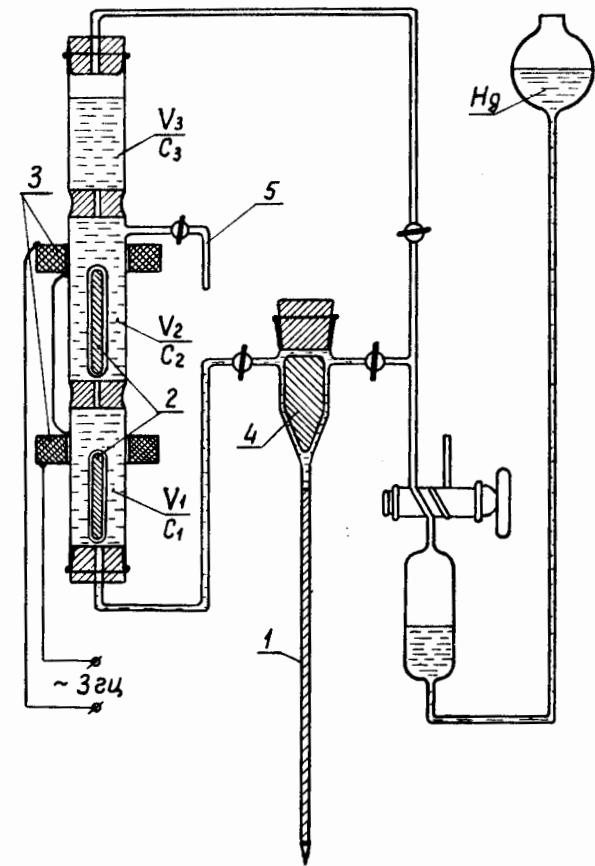


Рис. 2. Схема микрохроматографической колонки для разделения р.э.э., выделенных из иттрия (пояснения в тексте).

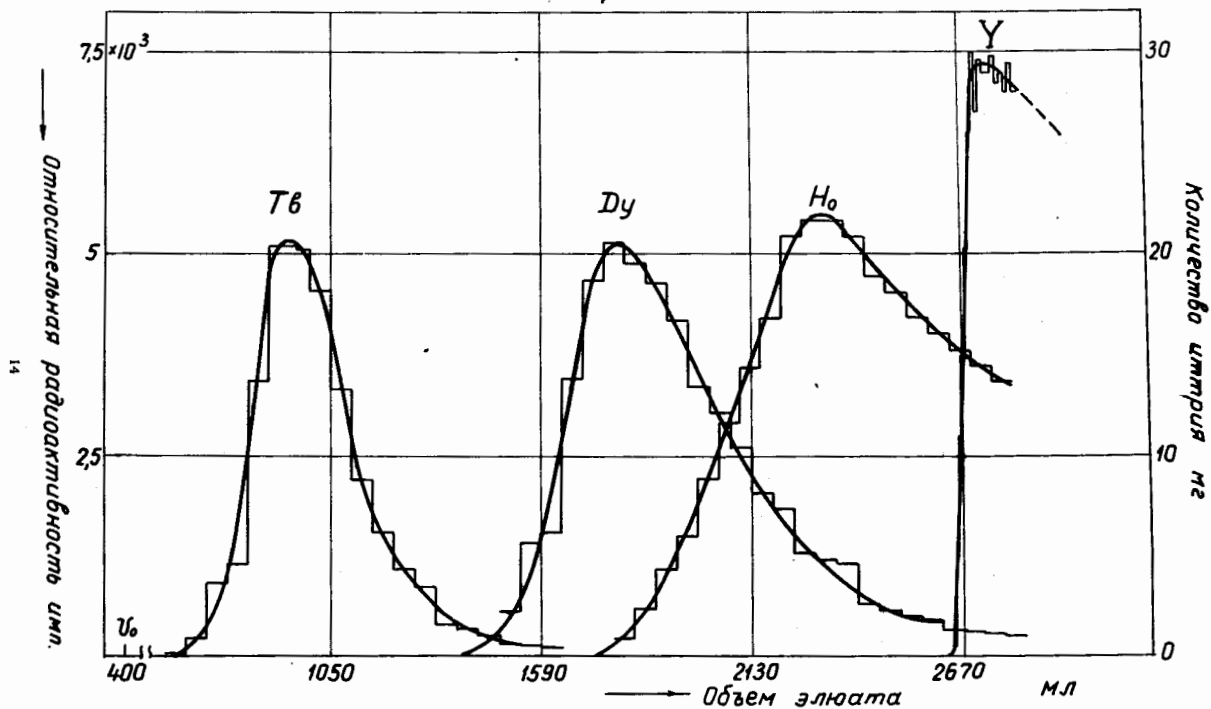


Рис. 3. Кривые вымывания 1 г Y и микроколичеств р.э.э., содержащих радиоактивные изотопы Ho, Dy и Tb на экстракционно-хроматографической колонке. Колонка 50 мм x 450 мм. Экстрагент - ди-(2-этил-гексил) ортофосфорная кислота; носитель экстрагента - гидрофобизированный силикагель; элюент - 2,5 М HCl; t° - 40°С.