

М-753

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2669



Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Халкин

АНИОНООБМЕННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ,
СОДЕРЖАЩИХ НЕЙТРАЛЬНЫЕ НИТРАТЫ

1. Разделение радиоактивных изотопов
легких редкоземельных элементов
в состоянии, свободном от носителя

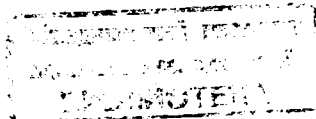
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1966

Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Халкин

**АНИОНООБМЕННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ,
СОДЕРЖАЩИХ НЕЙТРАЛЬНЫЕ НИТРАТЫ**

1. Разделение радиоактивных изотопов
легких редкоземельных элементов
в состоянии, свободном от носителя



4262/2 48.

В в е д е н и е

Абсорбция редкоземельных элементов на анионитах из растворов азотной кислоты изучалась Даяном^{/1,2/}, Ишковой и др.^{/3/}, Фэйрисом и Бачаяном^{/4,5/}. Было установлено, что из этих растворов на сильноосновных анионообменных смолах типа четвертичных аминов редкоземельные элементы (р.з.э.) абсорбируются слабо. Хотя абсорбируемость р.з.э. и возрастает с понижением атомного номера, на основе анионного обмена в чистых азотнокислых растворах все-таки нельзя осуществить разделение даже наиболее легких лантанидов. Однако р.з.э. обнаруживают повышенную абсорбируемость из концентрированных растворов нитрата аммония^{/2,8/} и из растворов нитрата лития^{/7,8/}. Используя в качестве элюента растворы нитрата лития, Маркус и Нельсон^{/7/} смогли провести хроматографическое разделение легких р.з.э. на анионитах. В недавно опубликованной работе Хамагучи^{/9/} было установлено, что легкие редкоземельные элементы очень хорошо абсорбируются на анионитах из растворов нитрата магния.

Адсорбцию р.з.э. анионитами из нитратных растворов можно значительно улучшить заменой части воды соответствующим растворителем, например, метанолом^{/10,11/}. Водно-метанольные растворы азотной кислоты уже использовались для грубых групповых разделений р.з.э.^{/12/}, так же как и для проведения других хроматографических разделений^{/11,13,14/}.

В нашей предыдущей работе^{/15/} исследовалась анионообменная абсорбция гадолиния и европия в водно-метанольных растворах нейтральных нитратов. Было установлено, что нейтральные нитраты в некоторых случаях использовать более удобно, чем азотную кислоту. Например, использование нейтральных нитратов позволяет работать при повышенных температурах. Было также показано, что анионный обмен из водно-метанольных растворов нитратов аммония позволяет осуществлять удобный метод разделения следовых количеств более легких, чем гадолиний р.з.э., от макроколичеств гадолиния. В настоящей работе эти исследования распространены на все р.з.э. цериевой подгруппы.

Экспериментальная часть

Материалы. Реактивы были квалификации х.ч. и ч.д.а. и использовались без очистки.

Радиоактивные изотопы р.э. выделялись из танталовой мишени, облученной протонами с энергией 680 Мэв на синхротроне в Дубне, и очищались на хроматографической колонке, заполненной катионообменной смолой Дауэкс 80x8 в аммонийной форме. Элюентом служил альфа-гидрооксизобутират аммония.

В анионообменных экспериментах употреблялись сильноосновные анионообменники Амберлит IRA 400 и Дауэкс 1 в нитратной форме.

Содержащие метанол элюенты и растворы, из которых проводилась сорбция, всегда готовились непосредственно перед опытом и подкислялись азотной кислотой до 0,01 N.

Коэффициенты распределения. Коэффициенты распределения определялись либо в статических, либо в динамических условиях в зависимости от их ожидаемой величины.

В статических экспериментах 0,05 г (в пересчете на абсолютно сухую смолу) Амберлита IRA - 400 (нитратная форма) встряхивали с 1,2 или 3 мл соответствующего раствора, содержащего радиоактивный индикатор. После достижения равновесия aliquотная часть раствора наносилась на платиновый диск и высушивалась под инфракрасной лампой. Радиоактивность образцов измерялась торцевым гайгеровским счетчиком. На основании полученных результатов рассчитывались коэффициенты распределения K_d :

$$K_d = \frac{(a_t - a_0) \cdot v}{a_0 \cdot m} \quad (1)$$

где a_t - общая радиоактивность образца; a_0 - равновесная радиоактивность раствора; v - объем раствора (мл); m - вес смолы (г).

В динамических опытах радиоактивный изотоп элемента, который необходимо было исследовать, вносился в капле соответствующего элюента в анионообменную колонку 2 мм x 105 мм. Элюат собирался отдельными каплями ($\approx 0,03$ мл), радиоактивность которых регистрировалась гайгеровским счетчиком. Коэффициенты распределения рассчитывались по положению пика на кривой элюирования:

$$K_d = \frac{v_m - v_l}{m} \quad (2)$$

где v_m - объем элюата, соответствующий пику в мл; v_l - свободный объем колонки в мл, m - вес смолы в г.

Разделение. Разделение свободных от носителя р.э. изучалось на колонках 2 мм x 105 мм, заполненных Амберлитом IRA 400 (нитратная форма) - 400 меш или Дауэкс 1 (нитратная форма) - 400 меш. Условия эксперимента были те же самые,

что и при определении коэффициентов распределения динамическим методом. Для непрерывного разделения всей подгруппы дегри использовалась техника градиентного элюирования. Непрерывное изменение концентрации компонент элюента достигалось при помощи простой экспоненциальной системы смещения, состоящей из закрытой смесительной камеры и резервуара. Изменение концентрации в таких системах может описываться следующим уравнением^{18/}:

$$C_v = C_1 + (C_0 - C_1) \exp(-v/v_0), \quad (3)$$

где C_1 - концентрация в резервуаре; C_0 - концентрация в смесительной камере; v_0 - объем смесительной камеры.

При анионном обмене р.э.э. в водно-метанольных растворах нитратов, вымывающая способность элюента может быть повышена различными методами: уменьшением концентрации либо спирта, либо нитрата в растворе, либо обоих одновременно. Однако в излагаемых здесь экспериментах изменялась только концентрация нитратов. В наших опытах $C_1 = 0$. Поэтому выражение (3) упрощается до вида

$$C_v = C_0 \exp(-v/v_0). \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано влияние концентрации нитрата аммония на коэффициенты распределения легких р.э.э. при анионообменной абсорбции из 85% растворов метанола. Видно, что в изученной области концентраций $\lg K_d$ - линейная функция от $\lg [NH_4NO_3]$ с тангенсом угла наклона, близким к единице. Это означает, что для всех элементов периферийной подгруппы изменение коэффициентов распределения в зависимости от концентрации нитрата аммония может описываться уравнениями прямых линий, проходящих через начало осей координат. Действительно, подробный экспериментальный анализ показывает, что для растворов с содержанием метанола $\geq 65\%$ после небольшого искривленного участка в самом начале зависимость имеет прямолинейный характер. Следовательно, с хорошим приближением можно записать, что

$$K_d = a [NH_4NO_3], \quad (5)$$

где a - постоянная, характерная в данных условиях для каждого р.э.э. Значения a и соответствующие факторы разделения собраны в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Значения постоянных "а" и факторов разделения для легких р.э.э. при 20°C в системе
65% CH₃OH-NH₄NO₃- Амберлит IRA 400

Элемент	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
"а"	3,2	4,5	6,8	11,1	17,3	27,1	40,4	53
Фактор разделения	1,40	1,44	1,71	1,56	1,56	1,48	1,31	

В водно-метанольных растворах нитрата лития коэффициенты распределения зависят от концентрации нитрата иначе, чем в растворах аммония (рис. 2). Причину этого достаточно достоверно объяснить довольно трудно. Главное различие этих двух катионов экспериментально проявляется в том, что в присутствии ионов аммония фактор разделения практически не зависит от концентрации соли, тогда как в присутствии ионов лития фактор разделения заметно растет с ростом концентрации нитрата. Кроме того, в среде, содержащей нитрат лития, коэффициенты распределения зависят от концентрации более резко, чем в растворах нитрата аммония.

Значения коэффициентов распределения легких р.э.э. в системе 65% CH₃OH-IN LiNO₃ - Амберлит IRA 400 при 20°C и соответствующие факторы разделения показаны в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов распределения и факторов разделения для легких р.э.э.
при 20°C в системе 65% CH₃OH-IN LiNO₃ - Амберлит IRA 400

Элемент	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
Kd	6,4	9,0	12,5	23,2	45,5	96,8	247	588
Фактор разделения	1,41	1,38	1,86	1,86	2,12	2,56	2,37	

Рис. 3-8 иллюстрируют возможности разделения легких р.э.э. Видно, что используя элемент постоянной вымывающей силы, можно очень хорошо разделить смежные элементы. Высота эффективной теоретической тарелки колонки, рассчитанная по пикку празеодима (рис. 3) на основании теории Глюкауфа^{/17/}, равна 0,56 мм, а по пикку неодима (рис. 4) - ВЭТТ = 0,53 мм.

Используя градиентное элюирование, можно вымыть всю цериевую подгруппу примерно четырьмястами каплями (см. рис. 5-6). Объем, соответствующий 400 каплям, не намного превышает объем раствора, необходимого для катионообменного разделения цериевой подгруппы с альфа-гидрооксизобутиратом аммония. Время, требующееся для выполнения разделения на анионитах, в два раза больше, чем при разделения на сульфокатионитной колонке. Следует заметить, что разделения, показанные на рис. 5-6, были проведены не в абсолютно оптимальных условиях. При лучшем выборе рабочих условий разделения элементов можно выполнить более четко.

На рис. 6 для сравнения показаны пики вымывания кальция, стронция и бария. Видно, что эти элементы при данных условиях элюирования вымываются перед гадолинием и могут быть хорошо разделены. В системах, содержащих нитрат аммония вместо нитрата лития, их разделение провести трудно. При тех условиях опыта, при которых были получены результаты, показанные на рис. 6, барий и иттрий вымываются совместно. Однако при комнатной температуре барий и иттрий появляются двумя четко изолированными фракциями. Это связано с тем, что коэффициенты распределения бария возрастают быстрее с понижением температуры, чем коэффициент иттрия.

Предсказание местоположения пика при градиентном элюировании

Простое соотношение (5) позволяет предсказать положение пика при градиентном элюировании метанольным раствором нитрата аммония.

Из теории элюирования следует, что расстояние " l ", которое проходит пик абсорбата под влиянием элюента объемом " v ", равно:

$$l = v / AD, \quad (6)$$

где A - площадь поперечного сечения колонки, и D - объемный коэффициент распределения. Это соотношение справедливо и для произвольных малых объемов элюента и для малых отрезков колонки. Предположим, что абсорбат первоначально содержащийся в тонком слое на вершине колонки, вымывается в " n " приемов. Пусть:

Δv_k - объем элюента k , прошедший через зону абсорбированного элемента;

Δl_k - расстояние, которое прошла зона максимальной концентрации (пик) абсорбированного элемента под действием элюента k ;

$\Delta v_{ик}$ - свободный объем, соответствующий Δl_k ;

L - общая длина колонки;

V_m - объем прошедшего через колонку раствора, соответствующий максимуму на кривой вымывания;

V_1 - свободный объем колонки;

V_1 - общий объем элюента;

V_a - общий объем колонки;

m - вес смолы в колонке.

Под действием объема Δv_1 - первого элюента абсорбат движется вниз по колонке на расстояние $\Delta l_1 = \Delta v_1 / AD_1$.

Когда граница раздела между первым и вторым элюентом дойдет до максимума полосы абсорбата, расположенного на расстоянии Δl_1 от верха колонки, из колонки вытечет раствор объемом $\Delta v_1 + \Delta v_{11}$. Точно так же, расстояние, на которое сдвинется пик под действием второго элюента, будет

$$\Delta l_2 = \Delta v_2 / AD_2$$

а объем раствора, вытекшего из колонки к моменту встречи пика и границы раздела второго и третьего элюента, будет

$$\Delta v_2 + \Delta v_{12}$$

В общем виде для элюента k

$$\Delta l_k = \Delta v_k / AD_k \quad \text{и} \quad \Delta v_k + \Delta v_{ik}$$

Следовательно, для колонки длиной L получается следующий результат:

$$\left. \begin{aligned} L &= \sum_{k=1}^n \Delta l_k = \frac{1}{A} \sum_{k=1}^n \Delta v_k / D_k \\ V_m &= \sum_{k=1}^n (\Delta v_k + \Delta v_{ik}) = V_t + V_i \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

При градиентном элюировании концентрация элюента изменяется непрерывно. Следовательно,

$$L = \frac{1}{A} \int_0^{V_m - V_i} \frac{dV}{D(V)} \quad (8)$$

Если принять во внимание, что $D(V)$ и $K_d(V)$ связаны между собой соотношением $D(V) = K_d(V) \cdot m / V_a$, то уравнение (8) можно преобразовать в следующую форму:

$$m = \int_0^{V_m - V_i} \frac{dV}{K_d(V)} \quad (9)$$

Если для данной системы известно, как увеличение объема элюента влияет на K_d , то уравнение (9) можно проинтегрировать, и объем вытекающего раствора, соответствующий пику, может быть рассчитан.

В нашем частном случае, в котором легкие р.з.э. разделяются в метанольных растворах нитрата аммония с помощью простой смесительной системы, о которой упоминалось выше, функция $K_d(V)$ может быть получена из уравнений (4) и (5)

$$K_d(V) = aC_0 \exp\left(-\frac{V}{V_0}\right) \quad (10)$$

Исходя из уравнений (9) и (10), после интегрирования можно написать следующую формулу для расчета

$$V_m = V_i + V_0 \ln\left(\frac{aC_{0m}}{V_0} + 1\right). \quad (11)$$

Если известны значения постоянных "а" отдельных р.э.э. для данной ионообменной смолы, температур и содержания метанола, с помощью уравнения (11) может быть рассчитана вероятная позиция пика на кривой элюирования. При этом, конечно, подразумевается, что элюирование выполняется в тех же самых условиях. Результаты такого расчета в сравнении с экспериментальными приведены на рис. 7. Для расчета были использованы данные рис. 1. Хотя рассчитанные результаты во всех случаях несколько меньше экспериментальных, совпадение очень хорошее, различие между рассчитанными и экспериментальными значениями пиков не превышает 5%.

Определение коэффициентов распределения при помощи техники градиентного элюирования

Используя обработку, обратную той, которая использовалась для расчета положения пиков, можно получить для всех элементов церековой подгруппы зависимость K_d от концентрации нитрата аммония. Для этого элементы, которые необходимо изучить, разделяются при непрерывном изменении концентрации нитрата в элюенте. По положению пиков на кривой элюирования можно рассчитать постоянные

$$a = \frac{V_0}{C_{0m}} [\exp(V_m - V_i)/V_0 - 1]. \quad (12)$$

Этот метод определения коэффициентов распределения требует во много раз меньше времени, чем другие. Так как место положения пиков может воспроизводиться очень хорошо, точность данного метода в основном зависит от аккуратности определения V_i и V_m . Определение V_i , в случае колонок, использовавшейся нами, возможно с точностью $\pm 3-5\%$. На точность определения V_m влияет ряд различных факторов. К счастью, объем капли очень слабо зависит от концентрации нитрата. Поэтому влияние концентрации нитрата на точность определения V_m незначительное.

В таблице 3 приведены значения "а", определенные с помощью техники градиентного элюирования и соответствующие факторы разделения.

Функции K_d от концентрации, построенные по данным таблицы 3, показаны на рис. 8. Отдельные экспериментальные точки на рис. 8 были получены методами,

описанными в экспериментальной части. Как можно видеть, экспериментальные точки лежат очень близко от соответствующих расчетных линий. Различия не превышают разброса, наблюдаемого при определении коэффициентов распределения другими методами.

Т а б л и ц а 3

Значения "а" и факторов разделения для легких р.э.э. при 20°C в системе 80% $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ - Амберлит IRA 400
(определены при помощи техники градиентного элюирования)

Элемент	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
"а"	17,2	28,1	42,0	81,4	155	330	631	1065
Фактор разделения	1,52	1,61	1,94	1,92	2,12	1,91	1,68	

Авторы благодарны доктору И. Кишу за внимание к этой работе.

З а к л ю ч е н и е

Анионообменная абсорбция и разделение р.э.э. первой подгруппы изучалось в системах

$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3$	- Амберлит IRA 400
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{LiNO}_3$	- Амберлит IRA 400
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{LiNO}_3$	- Дауэкс-1.

Было установлено, что в метанолсодержащих растворах нитрата аммония коэффициенты распределения легких р.э.э. являются линейными функциями от концентрации нитрата. На основании этого были предложены простые схемы расчета вероятного местоположения пиков при градиентном элюировании и метод определения коэффициентов распределения с помощью техники градиентного элюирования.

Л и т е р а т у р а

1. J. Danon, J.Inorg. Nucl.Chem., **5**, 237 (1958).
2. J. Danon, J.Inorg. Nucl. Chem., **7**, 422 (1958).
3. F. Ichikawa, S. Urano and H. Imai, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 952 (1961).

4. J.P.Faris and R.F. Buchanan, *Anal. Chem.*, **36**, 1157 (1964).
5. R.F. Buchanan and J.P.Faris, Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. Paper RICC-173, Copenhagen, September 1960.
6. K.A.Kraus and F.Nelson, Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry. Am.Soc. for Testing Materials, Special Publication No. 195, June 1956.
7. Y. Marcus and F.Nelson, *J.Phys. Chem.*, **63**, 77 (1959).
8. Y. Marcus and I.Abrahamer, *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 141 (1961).
9. H.Hamaguchi, I.Hikawa and K.Kuroda, *J.Chromatog.*, **18**, 556 (1965).
10. J.Korkisch and F.Tera, *Anal. Chem.*, **33**, 1265 (1961).
11. J.P. Faris and J.W.Warton, *Anal. Chem.*, **34**, 1077 (1962).
12. R.A.Edge, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 321 (1963).
13. J.S.Fritz, H.Waki and B.B. Garralda, *Anal. Chem.*, **36**, 900 (1964).
14. В.А. Бочкарев и Е.Н. Воеводин. *Радиохимия*, **7**, 46, 1 (1965).
15. Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Волков, В.А. Халкин. Препринт ОИЯИ Е-1921, Дубна, 1964; *Радиохимия* **8**, 183 (1966).
16. B.Drake, *Arkiv Kemi*, **8**, 1 (1955).
17. E.Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 34 (1955).

Рукопись поступила в издательский отдел
7 апреля 1966 г.

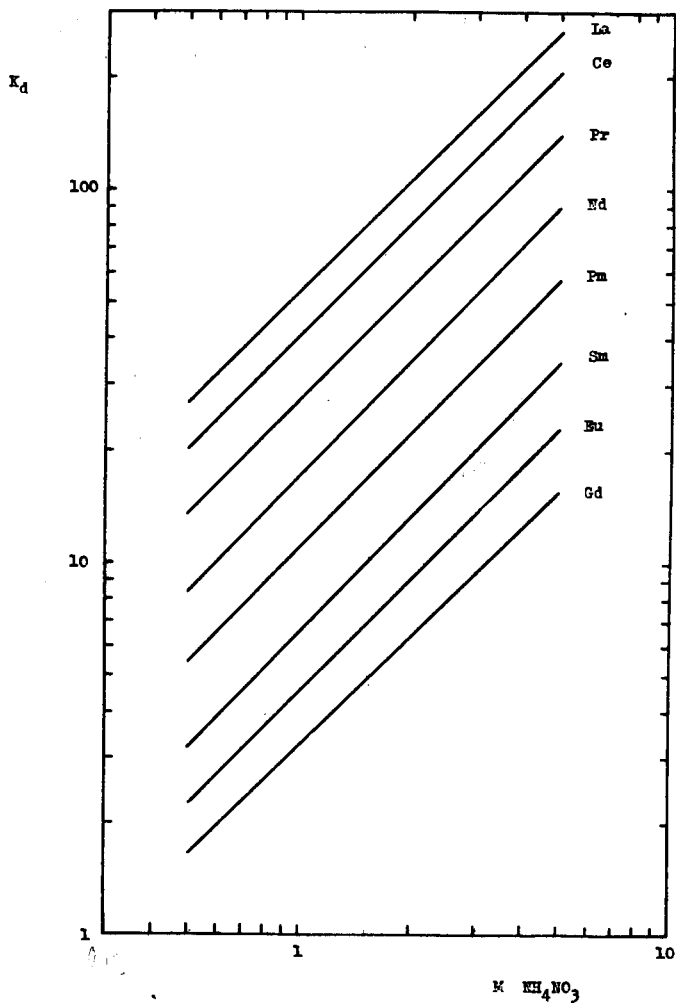


Рис. 1. Изменения коэффициентов распределения р.з.э. от гадолиния до лантана в зависимости от концентрации нитрата в системе 65% $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ - Амберлит IRA 400 при 20°C .

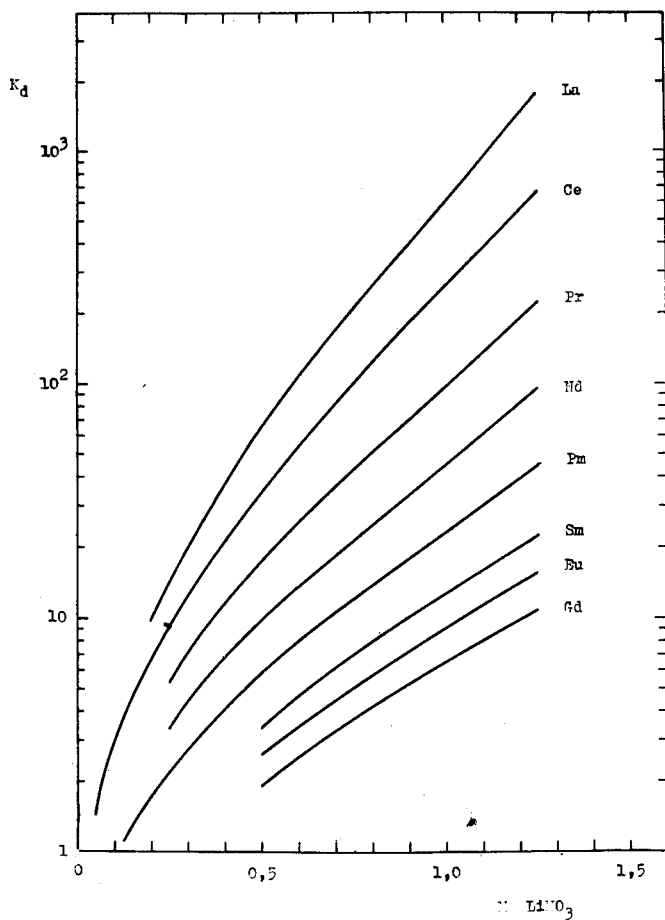


Рис. 2. Изменения коэффициентов распределения р.э. от гадолия до лантана в зависимости от концентрации нитрата в системе $65\% \text{CH}_3\text{OH} - \text{LiNO}_3$ - Амберлит IRA 400 при 20°C .

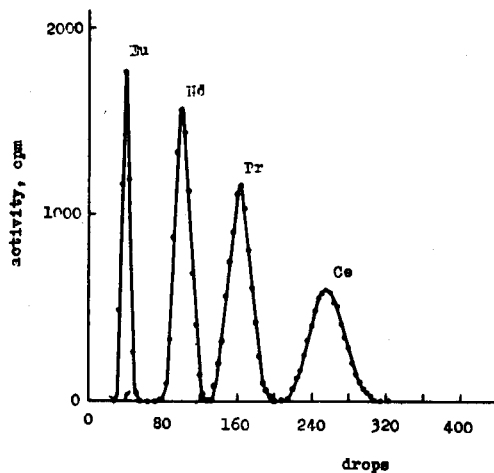


Рис. 3. Разделение свободных от носителя Eu, Nd, Pr и Ce на колонке аннонита Амберлит IRA 400 2 мм x 105 мм при 20°C. Элюент 65% CH₃OH-0,01N HNO₃-0,5N NH₄NO₃.

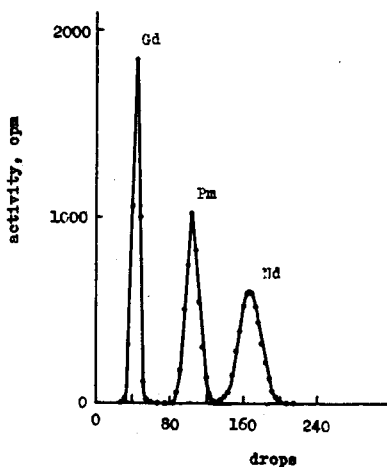


Рис. 4. Разделение свободных от носителя Gd, Pm и Nd на колонке аннонита Амберлит IRA 400 2 мм x 105 мм при 20°C. Элюент 65% CH₃OH-0,01N HNO₃-0,5N LiNO₃.

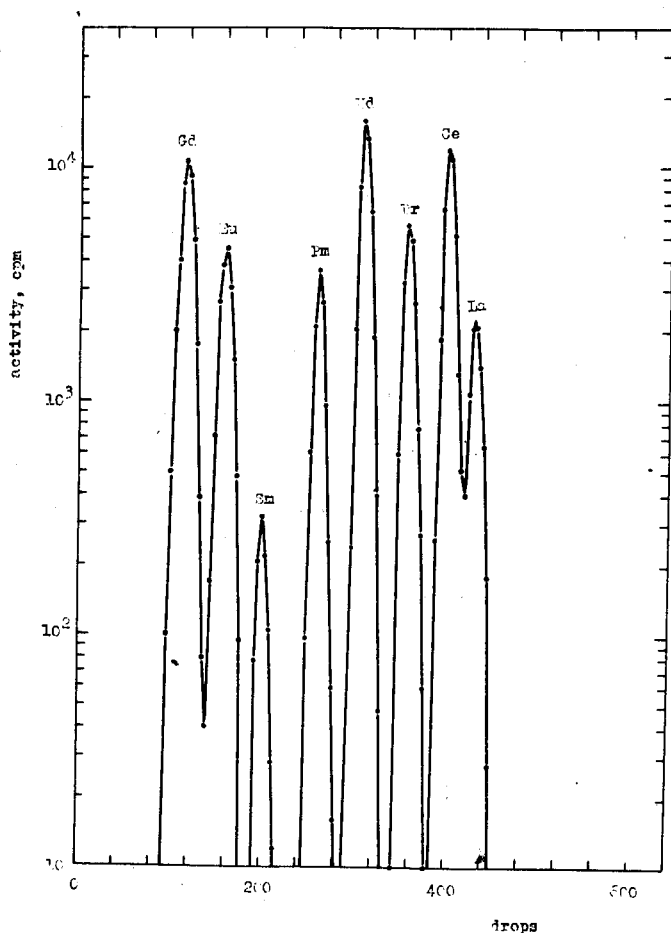


Рис. 5. Разделение свободных от носителя легких р.э. на колонке анионита Амберлит IRA 400 2 мм x 105 мм при 50°С. Элюент до 100 капель 65% CH₃OH-0,01N HNO₃-2,5N NH₄NO₃, далее использовалось градиентное элюирование. V₀=2,0 мл, C₀=2,5N

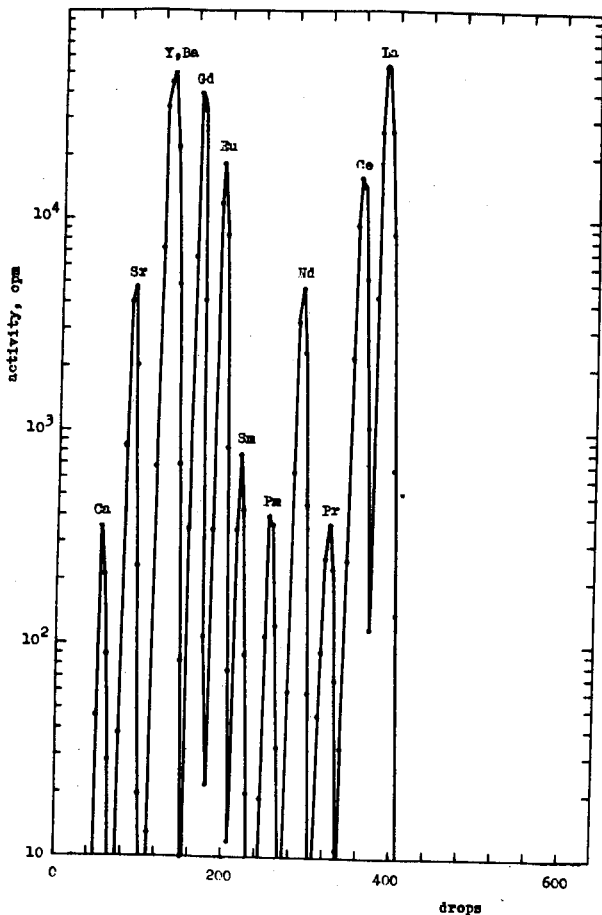


Рис. 6. Разделение свободных от носителя легких р.з.э. на колонке
 анионита Дауэкс 1 2 мм x 105 мм при 50°C. Элюент 65%
 CH₃OH - 0,01 N HNO₃ - LiNO₃. Градиентное элюирование,
 V₀ = 2 мл, C₀ = 2,5 N.

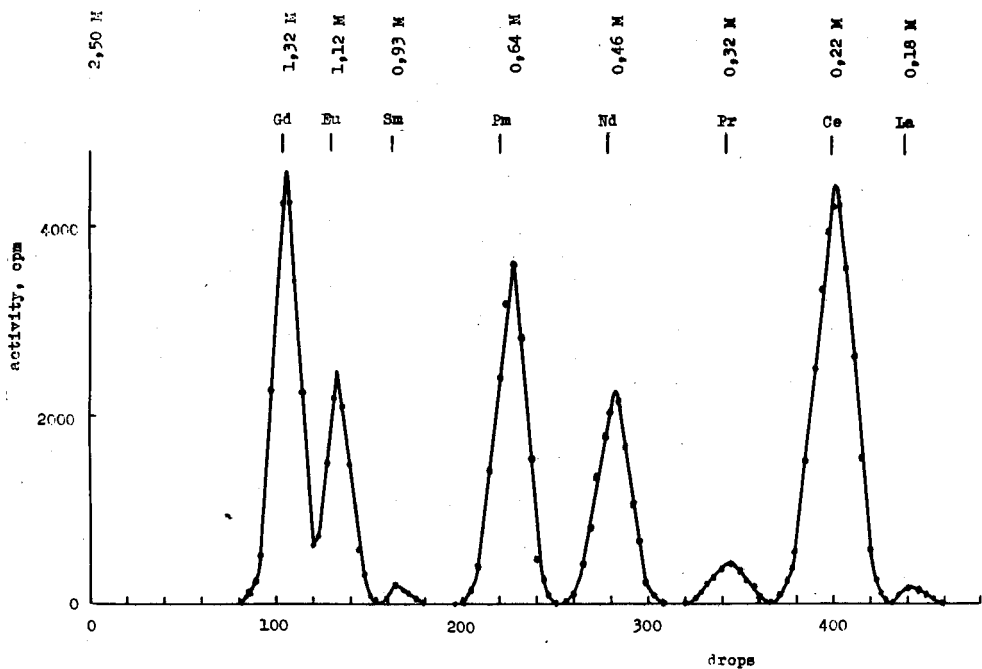


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений местоположений пиков на кривой элюирования. Колонка 2 мм x 105 мм Амберлит IRA 400, $t = 20^{\circ}\text{C}$. Элюент 85% $\text{CH}_3\text{OH} - 0,01\text{N HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$. Градиентное элюирование. $v_0 = 2,0$ мл, $C_0 = 2,5\text{N}$.

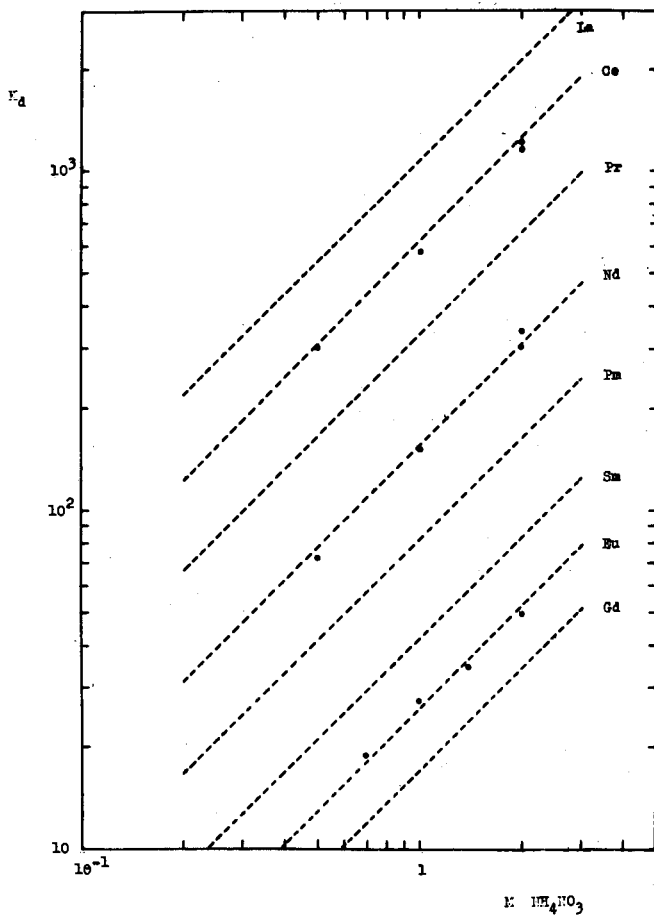


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации нитрата в системе 80% $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ - Амберлит IRA 400, рассчитанная по уравнению (12).