

М-763

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2670



Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Халкин

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

П. РАЗДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

1966

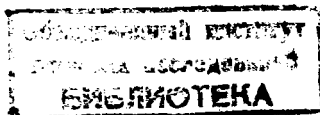
4225/3 29.

Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Халкин

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

II. РАЗДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ

Направлено в "Journal of Chromatography"



В первой части этой работы /1/ было показано, что редкоземельные элементы це-
риевой подгруппы в состоянии, свободном от носителя, могут быть легко отделены друг
от друга на колонке, заполненной силвоосновой анионообменной смолой, при использо-
вании в качестве элюента водно-метанольных растворов нейтральных нитратов. Однако в
препаративной радиохимии редкоземельных элементов часто появляется необходимость
разделения микроколичеств редкоземельных элементов (р.з.э.) от макроколичеств соседних
рзэ. Эта необходимость обычно возникает при разрешении следующих проблем:

1. Получение особо чистых препаратов р.з.э. для изготовления пиклотронных мише-
ней.
2. Определение примесей р.з.э. в редкоземельных соединениях и металлах.
3. Отделение свободных от носителя радиоактивных продуктов ядерных реакций от
макроколичеств неизотопного вещества мишени.

1. Продажные препараты р.з.э. даже наиболее чистые, всегда содержат редкоземель-
ные загрязнения. Количество этих примесей, в зависимости от качества препарата, мо-
жет достигать 10-100 мкг элемента-загрязнения на 1 г элемента-основы. В некото-
рых случаях их присутствие не имеет большого значения. Однако в ядерной химии они
могут быть причиной серьезных затруднений и, в частности, при выделении и использо-
вании продуктов реакций глубокого расщепления для ядерноспектроскопических измерений.
Присутствие отдельных р.з.э. -примесей в количествах, значительно превышающих 10мкг,
мешает как проведению микрохроматографических разделений р.з.э. -продуктов реакций
глубокого расщепления, - так и последующему приготовлению источников излучения
электролитическим методом. Поэтому содержание отдельных легких р.з.э. -примесей в
материале двухграммовой редкоземельной мишени должно быть порядка $10^{-4}\%$.

II. Контроль за чистотой материала мишени, предназначенной для облучения, тре-
бует надежных и чувствительных методов. Большинство современных аналитических ме-
тодов основано на предварительном отделении суммы р.з.э. -примесей от загрязненного
образца и последующем их разделении и определении.

Разделение небольших количеств р.з.э. -(порядка мг или долей мг) друг от друга
можно провести легко. Поэтому высокочувствительный активационный анализ, в общем,

не ставит трудно разрешимых проблем разделения. Более того, анализ в некоторых случаях можно провести вообще без предварительного разделения, используя только те возможности, которые предоставляют электронные приборы. Однако, если использовать менее чувствительные аналитические методы, например спектрофотометрические, количество вещества, от которого необходимо отделить микропримеси, нередко достигает 1-2 г. В аналитической химии редкоземельных элементов именно этот процесс обогащения примесей связан с очень большими трудностями.

III. Точно такой же процесс предварительного концентрирования микрокомпонентов требуется и при обработке облученных протонами высоких энергий 2-3-граммовых мишеней из р.э.э. с целью получения нейтронодефицитных изотопов р.э.э. для ядерноспектроскопических измерений. В нашей предыдущей статье^{1/2/} уже было показано, что анионный обмен из водно-метанольных растворов нейтральных нитратов методически удобен для выделения свободных от носителя легких р.э.э. из гадолиниевой мишени, облученной протонами с энергией 680 Мэв. Работа, связанная с обработкой облученных мишеней, сейчас еще продолжается, и результаты ее будут опубликованы позднее. Поэтому в настоящей статье рассматриваются только проблемы очистки и анализа легких р.э.э.

Экспериментальная часть

Метанол и нитрат аммония, использовавшиеся при выполнении настоящей работы, были квалификации "чистые" и дополнительно не очищались.

Оксиды р.э.э. содержали редкоземельные загрязнения порядка 1-10 мг/г. Для того чтобы иметь лучшее приближение к реальным условиям микро-макроразделений, эти оксиды перед работой не очищались.

Радиоактивные изотопы редких земель выделялись из танталовой мишени, облученной протонами с энергией 680 Мэв, и очищались на колонке 2 мм x 80 мм, заполненной катионитом Дауекс 50 x 8 - 400 меш в аммонийной форме; элюент - α -гидроксиизобутират аммония.

Во всех анионообменных экспериментах использовался сильноосновной анионит Амберлит IRA 400 в нитратной форме.

Содержащие метанол элюенты во всех случаях были свежеприготовленные и подкислялись азотной кислотой до 0,01M HNO_3 .

Предварительные опыты. Для того, чтобы получить некоторую информацию о возможности отделения микроколичеств легких р.э.э. от макроколичеств соседних р.э.э., было проведено несколько опытов на колонке $0,3 \text{ см}^2 \times 22,5 \text{ см}$, заполнен-

ной Амберлитом IRA 400 200-400 меш в нитратной форме. Техника эксперимента была описана в предыдущей работе^{/2/}. Условия разделений: содержание метанола в элюенте, концентрация нитрата аммония и температура подбирались на основании данных работ^{/1,2/}. Все эксперименты выполнены при скорости потока элюента 1 мл/см² мин и рабочей температуре 50°C, за исключением нескольких случаев, для которых эти параметры отмечаются специально. Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

Очистка окиси гадолиния. Для циклотронных облучений мы должны были приготовить мишень из особо чистой окиси гадолиния. Для очистки гадолиния была собрана "большая" колонка 8,8 см² x 25 см, заполненная Амберлитом IRA 400, 200-300 меш в нитратной форме. Очистка гадолиния от более легких р.э. выполнялась при условиях, приведенных в тексте к рисунку 1а.

20 г окиси гадолиния растворялись в 5 N азотной кислоте. Избыток кислоты удалялся при двукратном упаривании. После охлаждения нитрат гадолиния растворялся в минимальном количестве воды и переносился в мерную колбу на 200 мл. Затем добавлялось 24 г нитрата аммония, 160 мл метанола, и колба доливалась до метки водой. 20 мл этого раствора заливало в колонку, предварительно нагретую до 50°C и промытую 80% CH₃OH - 1,5 N NH₄NO₃ (3-4 свободными объемами колонки)^{x/}. После сорбции гадолиний элюировался со скоростью 0,1 свободного объема в минуту. Вытекающий раствор собирался тремя фракциями (рис. 3). Первая фракция, эквивалентная семи свободным объемам, еще не содержала гадолиния. 8-14 объемы отбирались для выделения гадолиния. 15-21 объемы содержали загрязненный гадолиний, который после регенерации объединялся с необработанным продуктом. Из элюата гадолиний осаждался шавелевой кислотой.

После полного вымывания гадолиния легкие р.э., оставшиеся на колонке (от E_u до La), удалялись при промывке двумя свободными объемами воды.

Определение загрязнения окиси гадолиния и металлического гадолиния легкими р.э. 2г. окиси гадолиния (или эквивалентные количества металлического гадолиния) растворялись в небольшом объеме 5 N азотной кислоты. Избыток азотной кислоты удалялся при двукратном упаривании с водой. Перед вторым упариванием добавлялись известные количества изотопов ¹⁴⁷E_u + ¹⁴⁸E_u, ¹⁴⁷Pm, ¹⁴⁰Nd, ¹⁴⁵Sm и ¹³⁹Ce для определения химического выхода и в качестве радиоактивных индикаторов.

Нитрат гадолиния растворялся в 20 мл 65% CH₃OH - 2,5 N NH₄NO₃. (Если обрабатывался металлический гадолиний, то полученный раствор фильтровался для удаления кремнекислоты). Этот раствор переносился в колонку 8,8 см² x 25 см, заполненную

x/ Свободный объем колонки ~ 90 мл.

Амберлитом IRA 400 (200–300 меш, нитратная форма), предварительно нагретую до 50°C и промытую соответствующим элюентом, объем которого эквивалентен 3–4 свободным объемам колонки.

Элюент для гадолиния был такой же, как в опыте, показанном на рисунке 1f. После прохождения через колонку элюента в количестве, эквивалентном 8,5 свободным объемам колонки, спиртово-нитратный элюент заменялся дистиллированной водой с р.э.э. загрязнения (от E_u до L_a), оставшиеся на колонке, смывались 100 мл воды.

Водный раствор загрязнений упаривался до 20 мл, добавлялся 1 мг лютеция, и с этим носителем соосаждались р.э.э. после добавления небольшого избытка аммиака. Осадок гидроокисей отфильтровывался на пористом гидрофобизированном диметилдихлорсиланом стеклянном фильтре S 4 и растворялся несколькими каплями 1N соляной кислоты.

После разбавления до 3 мл редкоземельные элементы абсорбировались (в центрифужной пробирке) примерно на 25 мг катионообменной смолы Дауекс 50 x 8 (400 меш, аммонийная форма). Смолу промывалась 3 мл 0,1N хлорида аммония, 3 мл дистиллированной воды и переносилась на микрохроматографическую колонку 2 мм x 80 мм, заполненную Дауекс 50 x 8 (400 меш, аммонийная форма). Р.э.э. разделяли на этой колонке с помощью альфа-гидрооксизобутирата аммония, используя технику градиентного элюирования^{/3/}. Концентрация элюента изменялась "экспоненциальной" смесительной системой, состоящей из двух расположенных друг над другом смесительных камер и резервуара^{/4/}.

Вытекающий раствор собирался отдельными каплями (0,02–0,03 мл). Радиоактивность капель измерялась торцовым счетчиком Гейгера-Мюллера, содержание р.э.э. в каплях определялось спектрофотометрически с реактивом Арсеназо III^{/5/}. После поправки на химический выход рассчитывалось общее количество отдельных р.э.э.

Результаты и обсуждение

Если р.э.э. в свободном от носителя состоянии элюируются из сильноосновной анионообменной смолы водно-метанольным раствором нитратов, мы получаем очень симметричный пик элюирования. С повышением количества р.э.э. эта симметрия постепенно исчезает: передняя, растущая часть кривой, становится круче, а спадающая часть более пологой. Р.э.э. начинают вымываться все более и более быстро (кривая элюирования сдвигается в направлении все меньших вытекающих объемов).

Присутствие макроколичеств р.э.э. влияет на процесс абсорбции и элюирования

соседних р.э.э., которые присутствуют в микроколичествах. Кривая элюирования ближайшего микроэлемента, имеющего меньший атомный номер z , чем макроэлемент, тоже претерпевает изменения: размывается и становится более пологой передняя часть кривой, а хвостовая — более или менее сохраняет первоначальное очертание. Кривая элюирования этого микроэлемента, совместно с кривой макроэлемента, также сдвигается влево при увеличении загрузки колонки. Если загрузка колонки очень большая, как, например, в случае, представленном на рисунке 1в, макро- и микроэлементы начинают элюироваться почти одновременно. В таких случаях удобные условия для очистки макроэлемента уже отсутствуют. Понижение рабочей температуры, как и повышение количества макрокомпонента, приводит к слишком быстрому вымыванию микропримесей, а также увеличивает перекрытие кривых вымывания.

Микроэлемент, имеющий большее z , чем соседний макроэлемент, благодаря эффекту вытеснения макроэлементом, вымывается очень резкой и симметричной элюионной полосой (рис. 2а - с). Этот эффект очень удобен для очистки макроэлемента от более тяжелых р.э.э. примесей.

В таблице 1 собраны экспериментальные результаты о выходах гадолиния, самария и празеодима после проведения процесса анионообменной очистки. Эти данные были рассчитаны на основании соответствующих кривых элюирования и проверены непосредственными измерениями (с помощью радиоактивных индикаторов) содержания микропримесей во фракциях, соответствующих очищенному препарату.

Для приготовления чистого гадолиния можно рекомендовать экспериментальные условия, при которых выполнены разделения, показанные на рисунках 1а и 1с. Сущность особенностей метода очистки, использовавшегося в нашей лаборатории, показана на рис. 3. Окись гадолиния, приготовленная таким методом, полностью удовлетворяла требованиям чистоты к препаратам для синхротронных мишеней из р.э.э. Однако следует отметить, что мы не предпринимали никаких усилий для очистки Gd от более тяжелых р.э.э., так как они не мешают химическим операциям, следующим за протонным облучением. Следовательно, полученный нами гадолиний содержит весь тербий и часть диспрозия, присутствовавшие в исходном препарате. Если необходимо сбросить эти два элемента, следует работать при условиях, аналогичных тем, при которых выполнено разделение, приведенное на рис. 1с.

При очистке самария мы должны были обратить внимание только на европий, потому что неодим начинает элюироваться очень далеко (по объему) от последних фракций, содержащих самарий. Данные таблицы 1 показывают, что 85% самария, после проведения процесса очистки, имеют чистоту, которая удовлетворяет всем практическим требованиям.

Т а б л и ц а 1

Выходы некоторых р.э.э., полученные в опытах по очистке до заданной степени чистоты, при использовании экспериментальных условий, приведенных на рис. 1 и 2.

	1а	1в	1с	1е	2а	2в	2с
	Выход в %						
Очищенный гадолиний, содержащий менее 0,1% бывшего в исходном препарате							
тербия	70	0	90	65			
европия	75	0	82	20			
тербия и европия вместе	45	0	72	0			
Очищенный самарий, содержащий менее 0,1% бывшего в исходном препарате							
европия					85		
неодима					100		
европия и неодима вместе					85		
Очищенный празеодим, содержащий менее 0,1% бывшего в исходном препарате							
неодима						76	88
перия						80	85
неодима и перия вместе						56	73

Для отделения микроколичеств перия от макроколичеств празеодима наиболее удобно работать при условиях 2с. В данном случае 70-75% взятого для очистки празеодима можно получить с необходимой чистотой.

Такие разделения, как это показано на рис. 1 и 2, можно использовать не только для очистки редких земель, но и для концентрирования редкоземельных примесей, присутствующих в микроколичествах, с целью дальнейшего количественного анализа этого концентрата.

Легкие р.э.э. - примеси в образцах продажной окиси гадолиния и металлического гадолиния, как это отмечалось выше, были сконцентрированы нами при использовании условий, тождественных приведенным на рис. 1f. Если концентрирование проводить в присутствии радиоактивных изотопов-индикаторов анализируемых элементов, то можно избежать трудностей, связанных с количественной работой. И в то же самое время можно гарантировать условия, при которых концентрат примесей после разделения не

будет содержать элемент-основу в количествах, превышающих заданные заранее.

Катионообменная хроматограмма концентрата примесей одного из имевшихся у нас образцов металлического гадолиния показана на рис. 4. На этом рисунке приведены также количества отдельных р.з.э. Заслуживает внимания тот факт, что концентрат примесей, выделенный из образца гадолиния, содержал более 30% от общего количества европия и только 10^{-4} % от взятого для анализа гадолиния. Это цифры ясно показывают высокую степень чистоты анионообменного разделения в водно-метанольных растворах нейтральных нитратов при повышенных температурах.

Авторы благодарны Н.А. Лебедеву за полезную дискуссию и Э. Херрманну за спектрофотометрические определения.

З а к л ю ч е н и е

Исследованы возможности анионообменного разделения макро- и микроколичеств легких редкоземельных элементов при использовании в качестве элюента нейтральных водно-метанольных растворов нитрата аммония. Найдено, что анионный обмен, проведенный в этих растворах, особенно при повышенных температурах, открывает интересные возможности для очистки и анализа легких р.з.э. Детально описаны методы очистки гадолиния и получения концентрата примесей при анализе образцов оксид и металлического гадолиния.

Л и т е р а т у р а

1. Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Халкин. Преприят ОИЯИ, 2869, Дубна, 1966.
2. Ф. Молнар, А. Хорват, В.А. Волков и В.А. Халкин. Преприят ОИЯИ, Е-1821, Дубна, 1964; Радиохимия, 8, 183 (1966).
3. J. Boshola, H. Grosse-Ruycken, N.A. Lebedev, E. Hettmann, V.A. Khalkin. XX-th International Congress on Pure and Applied Chemistry, Paper E-98, Moscow, 1965.
4. H. Vobecky, A. Mastalka. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 28, 709 (1963).
5. S.B. Savvin and A.A. Muk. Bull. Inst. Nucl. Sci. "Boris Kidrich", 12, 97 (1961).

Рукопись поступила в издательский отдел
7 апреля 1966 г.

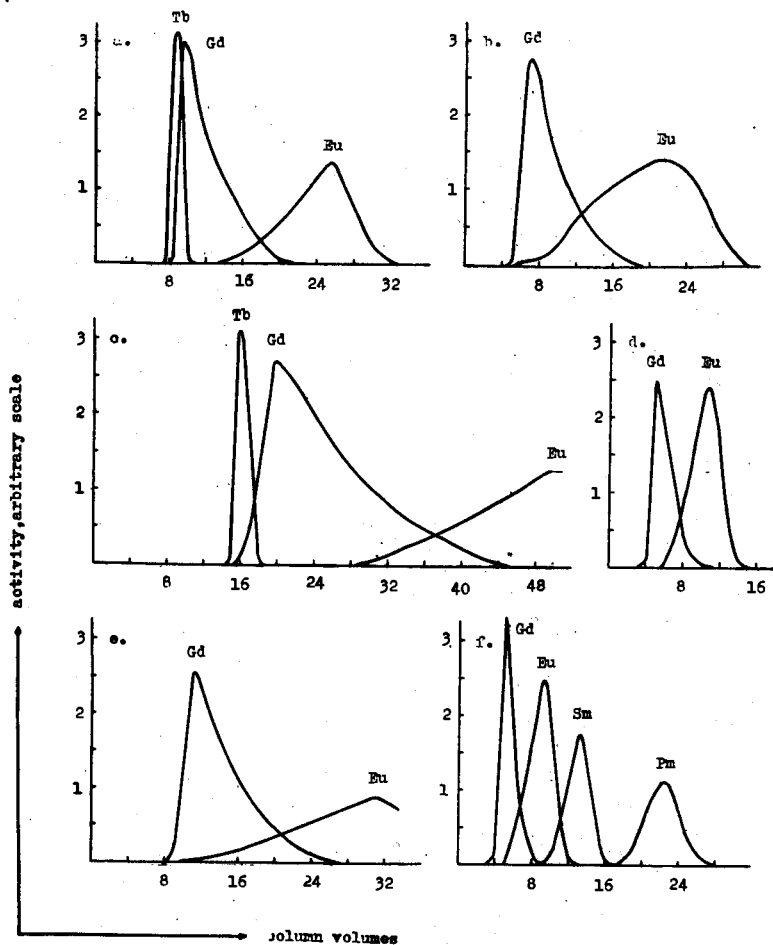


Рис. 1. Разделение следов легких р.э.э. и макроколичеств гадолиния. Колонка $0,3 \text{ см}^2 \times 22,5 \text{ см}$ заполнена Амберлитом IRA 400 200-400 меш в нитратной форме.

- а) 60 мг Gd_2O_3 ; 80% CH_3OH -1,5N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 50°C,
- в) 120 мг Gd_2O_3 ; 80% CH_3OH -1,5N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 50°C,
- с) 60 мг Gd_2O_3 ; 85% CH_3OH -1,5N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 50°C.
- д) 60 мг Gd_2O_3 ; 70% CH_3OH -2N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 50°C.
- е) 60 мг Gd_2O_3 ; 80% CH_3OH -1,1N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 20°C.
- ф) 60 мг Gd_2O_3 ; 65% CH_3OH -2,5N NH_4NO_3 ; 2 мл/см² мин; 50°C.

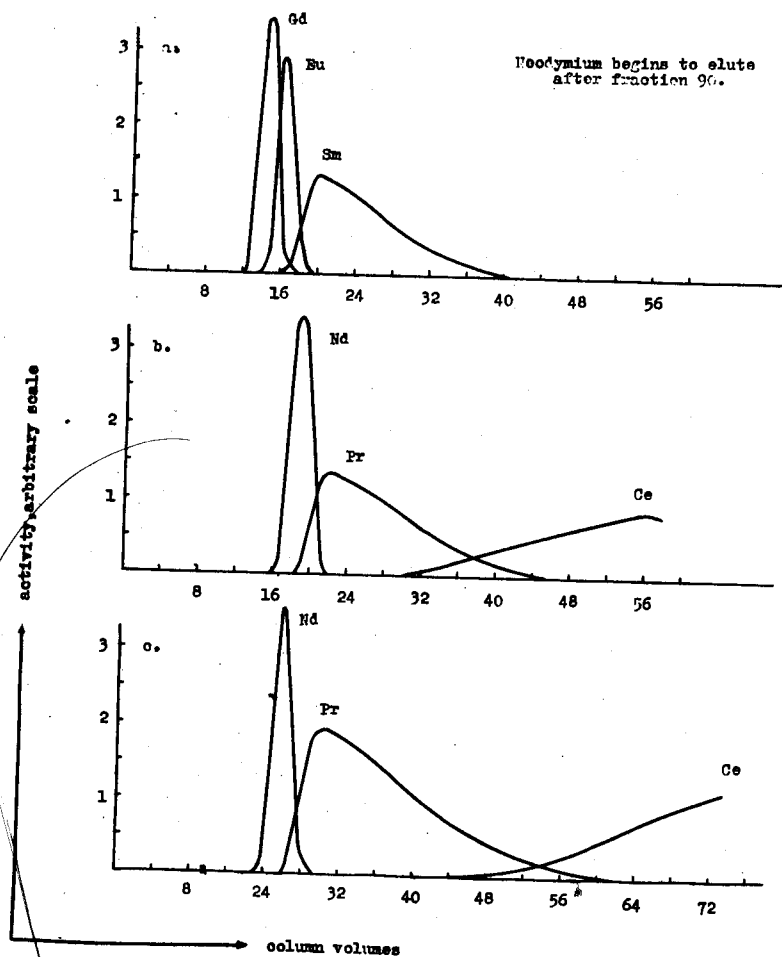


Рис. 2. Разделение следов легких р.э. и макроколичеств самария и празеодима. Колонка $0,3 \text{ см}^2 \times 22,5 \text{ см}$ заполнена Амберлитом IRA 400 200-400 меш в нитратной форме.

- а) 60 мг Sm_2O_3 ; 80% CH_3OH -1,5N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 80°C.
 б) 30 мг Pr_2O_{11} ; 70% CH_3OH -1,5N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 80°C.
 в) 30 мг Pr_2O_{11} ; 80% CH_3OH -1,5N NH_4NO_3 ; 1 мл/см² мин; 80°C.

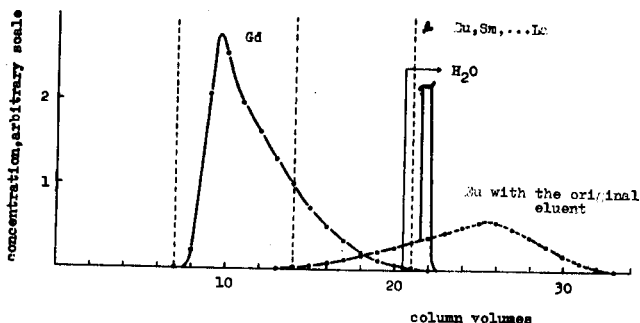


Рис. 3. Очистка образца гадолиния ($2 \text{ г } \text{Gd}_2\text{O}_3$). Колонка $8,6 \text{ см}^2$ x 25 см заполнена Амберлитом IRA 400 200-300 меш, в нитратной форме. Элюент: $80\% \text{ CH}_3\text{OH}-1,5 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$; $1,1 \text{ мл/см}^2 \text{ мин}$; $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

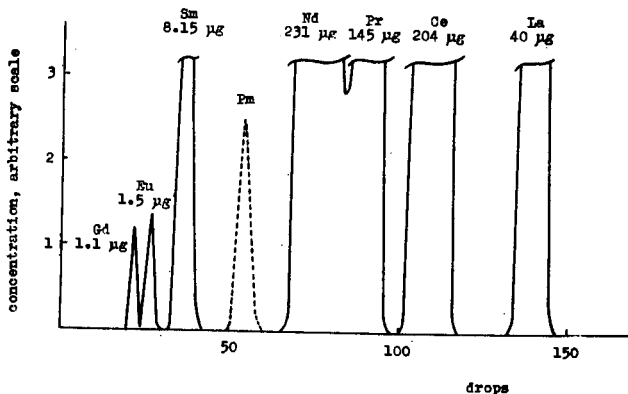


Рис. 4. Катионообменная хроматограмма примесей легких р.з.э., выделенных из образца металлического гадолиния. Колонка $2 \text{ мм} \times 80 \text{ мм}$ Дауекс $50 \times 8 \text{ 400}$ меш в аммонийной форме. Скорость протекания элюента $1,5 \text{ мл/см}^2 \text{ мин}$; температура 20°C ; Элюент альфа-гидроксиизобутират аммония $\text{pH} = 4,5$; градиентное элюирование. (Начальная концентрация комплексообразователя в нижней смешительной камере $0,22 \text{ M}$, в средней - $0,34 \text{ M}$ и $2,19 \text{ M}$ в верхнем резервуаре. Объем нижней смешительной камеры $6,9 \text{ мл}$, средней $7,4 \text{ мл}$).