

С 448

Ц-147

6/xi-67

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

6 - 3500



Р. Цалетка, Т.Д. Зайцева

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ОТДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ
ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ СОРБЦИЕЙ
НА СИЛИКАГЕЛЕ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ

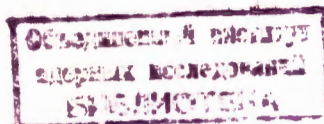
1967.

6 - 3500

Р. Цалетка, Т.Д. Зайцева

ОТДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ
ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ СОРБЦИЕЙ
НА СИЛИКАГЕЛЕ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ

Направлено в журнал
"Радиохимия"



5379/1 49.

В ряде недавно опубликованных работ по изучению влияния состава среды на сорбцию ионов на ионообменниках было обнаружено существенное увеличение сорбируемости многих ионов при замене части воды в растворе органическим растворителем. Наблюдаемые различия в сорбируемости отдельных элементов в зависимости от типа ионообменника и состава среды послужили основой для многих эффективных вариантов их хроматографического разделения. Относительно полно собрана литература по этому вопросу в работах ^{1,2/}.

Опубликованные к настоящему времени данные относятся прежде всего к сорбции на органических ионитах, особенно к сорбции на анионитах. При изучении сорбции легко гидролизующихся элементов (Zr, Hf, Nb и Ta) на силикагеле мы исследовали также влияние добавок органических растворителей (алифотических спиртов и кетонов) к водным растворам. При этом были получены результаты, которые позволили предложить и экспериментально проверить методики разделения некоторых элементов на колонках. Ниже публикуются примеры отделения циркония и гафния от целого ряда элементов с помощью сорбции на силикагеле в среде соляная кислота - метанол (этанол).

Экспериментальная часть

М а т е р и а л ы. В работе использовались реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. без дополнительной очистки. Метиловый и этиловый спирты перед использованием перегонялись. Сорбентом служила продажная водная кремниевая кислота, которая с целью удаления следов железа предварительно промывалась концентрированной соляной кислотой и затем водой. С помощью седиментации в

воде были отобраны фракции со средним диаметром зерен 75 и 25 мк. Перед использованием силикагель сушился 10 часов при 80°C и хранился в закрытых сосудах.

В качестве радиоактивных индикаторов использовались изотопы $^{175+181}\text{Hf}$, ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{89}Sr и ^{155}Eu . Радиоактивный гафний в виде двуокиси растворялся в смеси HF и H_2SO_4 , и из раствора осаждалась гидроокись, которая после тщательной промывки с переосаждением растворялась в 11N HCl. Концентрация гафния в конечном растворе, как правило, была $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Перед использованием ^{95}Zr отделялся от ^{95}Nb экстракцией ТТА ^{3/} с последующей его реэкстракцией 11 N HCl, содержащей неактивный цирконий в количестве 10^{-6} моль/л. Остальные радиоактивные изотопы (^{137}Cs , ^{89}Sr , ^{155}Eu) использовались в безотносительном состоянии и перед опытом переводились в солянокислую форму нагреванием с HCl. Растворы, содержащие весовые количества циркония и гафния (для определения обменной емкости), готовились растворением ZrCl_4 и HfCl_4 в HCl. К растворам добавлялись в качестве индикаторов радиоактивные изотопы циркония и гафния, в количестве $5 \cdot 10^4$ имп/мин. мл. Концентрация соответствующих элементов определялась весовым анализом. Растворы, содержащие метанол или этанол, всегда готовились непосредственно перед опытом.

М е т о д и к а. В статических экспериментах навески в 0,05 г силикагеля (размер зерна 75 мк) встряхивались с 2 мл раствора, содержащего радиоактивный индикатор, в течение суток. Затем из раствора после центрифугирования отбиралась аликвотная часть, и измерялась ее радиоактивность на сцинтилляционном гамма-детекторе в стеклянных чашках. Коэффициент распределения (Kd) рассчитывался по формуле:

$$Kd = \frac{(At - As)}{As} \cdot \frac{V}{m},$$

где At и As соответственно равны удельной активности раствора до и после опыта, V — объем раствора, m — вес сорбента.

В динамических опытах радиоактивный изотоп исследуемого элемента вносился в объеме 0,05 мл соответствующего элюента на хроматографическую колонку (диаметром 3 мм), заполненную 0,15 г силикагеля (размер зерна 25 мк). Скорость пропускания растворов через колонку составляла 0,3-0,4 мл/см² мин.

Элюат собирался отдельными каплями, радиоактивность которых после высушивания измерялась на гейгеровском счётчике. В случае, когда проводилось разделение смеси изотопов, их радиохимическая чистота проверялась с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра с кристаллом NaJ(Tl) , размером 40 x 40 мм, сопряженного со стоканальным анализатором импульсов АИ- 100.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения циркония и гафния от концентрации метанола и этанола в 1,1 N HCl^{x/}. Поведение этих двух элементов соответствует общей тенденции, наблюдаемой при сорбции на ионообменниках из водноорганических растворов. При повышении концентрации органической компоненты K_d циркония и гафния увеличивается. Подробное обсуждение механизма сорбции выходит за рамки настоящей работы.

Для колоночных хроматографических процессов, кроме абсолютных значений коэффициентов распределения, имеет большое значение также скорость перехода исследуемых ионов из раствора в фазу сорбента. Вопросу кинетики сорбции в смешанных растворах до сих пор уделялось мало внимания. Тем не менее известно^{/4/}, что для достижения равновесия в смесях воды с органическими растворителями при сорбции на ионообменной смоле требуется гораздо больше времени, чем в чисто водных растворах. При этом ионообменные процессы протекают тем медленнее, чем меньше содержание воды в растворе. Рис. 2 иллюстрирует скорость сорбции циркония и гафния в растворе 1N HCl, содержащем 50% метанола, по сравнению с чистоводными растворами той же кислотности. Измерения проводились в статических опытах методом параллельных проб. В данном случае незаметно существенной разницы между этими двумя типами растворов. Необходимо подчеркнуть, что равновесие, которое в случае циркония наступает через 2 часа, а в случае гафния через 0,5 - 1 час, является не обязательно истинным^{/5/}.

^{x/} Концентрация кислоты здесь и дальше дается в пересчёте на весь объем смешанного раствора.

Высокие коэффициенты распределения и достаточно большая скорость сорбции циркония и гафния позволяют использовать сорбцию на силикагеле для хроматографических разделений на колонках. Нами было установлено, что в 1N HCl при любой концентрации спирта не сорбируются элементы I, II и III групп периодической таблицы Менделеева (исследования проводились с изотопами цезия, стронция и европия), а также U(VI) , Fe(III) , Al , и ^{234}Th .

На рис. 3 представлена хроматограмма разделения $^{175+181}\text{Hf}$ и ^{145}Eu в растворе 1N HCl с содержанием 70% CH_3OH . Гамма-спектры пиковых капель (рис. 4) свидетельствуют о достаточно высокой очистке. Аналогичные результаты нами были получены также при разделении пар Cs-Hf , Sr-Hf , а также Cs, Sr, Eu-Zr . Замена метанола на этанол практически не влияет на качество разделения. Нами во всех случаях использовались смеси, содержащие 70% спирта, хотя можно применять и растворы с большим содержанием воды. Элюирование циркония или гафния можно проводить растворами комплексобразователей, например, $0,1\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, однако удобнее для этой цели использовать растворы соляной кислоты с концентрацией больше 6-7 моль/л. Поглощение циркония происходит количественно, как в следовых количествах, так и в присутствии носителей (нами проводились исследования при концентрации Zr до 10^{-4} моль/л).

В табл. 1 представлены результаты опытов, цель которых заключалась в изучении влияния неактивных макропримесей (La , U(VI) , Fe(III) , Al) на количественность задержки ^{95}Zr и $^{175+181}\text{Hf}$ на колонке. Для этого 0,2 мл раствора $1\text{N HCl} + 70\% \text{CH}_3\text{OH}$, содержащего неактивную макрокомпоненту и исследуемый радионуклид, пропускались через колонку, которая затем промывалась 1 мл смешанного раствора. Затем цирконий или гафний элюировались концентрированной соляной кислотой. Соответствующие макрокомпоненты перед разделением переводились в солянокислые соли нагреванием с HCl .

Из результатов вытекает, что влияние даже больших количеств посторонних, несорбирующихся ионов мало влияет на сорбцию циркония и гафния. Это позволяет предложить такой метод для относительно селективного выделения указанных элементов из растворов.

В описанных выше опытах концентрация циркония и гафния не превышала величину 10^{-4} моль /л. В связи с этим, естественно, возникает вопрос о емкости силикагеля для сорбции этих двух элементов. С помощью выходных кривых было проведено измерение емкости до проскока и полная емкость колонки с си-

ликагелем. Для этого определенное количество солей циркония и гафния, меченых радиоактивными изотопами, переводилось в гидроокиси, которые после промывки водой растворялись в 11NHCl . Затем производилось их разбавление водой и метанолом так, чтобы концентрация раствора соответствовала $1\text{NHCl} + 70\% \text{CH}_3\text{OH}$. Раствор пропусклся через колонку, и измерялась его активность.

На рис.5 изображены полученные выходные кривые циркония и гафния. Количество сорбированного металла дано в пересчете на ммоль/г силикагеля. Кривые 1 и 2 относятся к сорбции циркония, кривая 3 – к сорбции гафния. Концентрации металла в поступающем растворе равны 0,035; 0,007; 0,024 моль/л соответственно. Раствор циркония с концентрацией 0,007 моль/л (кривая 2) готовился таким образом, что перед разбавлением водой и метанолом исходный раствор в концентрированной соляной кислоте нагревался в течение 10 минут. Обращает на себя внимание ступенчатость хода кривой 3 и особенно кривой 1. Можно предположить, что первая ступень соответствует "проскоку" неионной формы циркония, по-видимому, коллоидной части, которая не испытывает сорбции, или испытывает в незначительной степени. Из данных рис.5 можно также определить процентное содержание этой формы, которое составляет около 20%. В верхней части кривой 1 можно наблюдать еще один излом, который может являться доказательством того, что в поступающем растворе цирконий присутствовал, по крайней мере, в трех различных химических формах, каждая из которых обладает различной способностью к сорбции на силикагеле, и, по-видимому, сорбируется по разному механизму. Аналогичным двухступенчатым характером обладает также кривая 3, которая относится к сорбции гафния. Если условно обозначить отношение концентрации металла в поступающем и вытекающем из колонки растворе (C/C_0), соответствующее плато через A и ординату при $A \cdot 0,5$ через a , то полная обменная емкость данной формы равна $A \cdot a^{1/6}$. Для конкретных случаев, представленных изохронами 1 и 3, она равна $8,6 \cdot 10^{-3}$ и $4,0 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г соответственно.

Сорбция только лишь одной формы, по-видимому, имеет место в случае предварительно нагретого, разбавленного раствора циркония, описываемого кривой 2. Вместе с этим необходимо отметить и то обстоятельство, что здесь так же, как и при пропускании раствора гафния (кривая 3), практически немедленно за свободным объемом колонки уровень активности вымываемого

раствора был эквивалентен 0,004 и 0,006 единицам относительной концентрации с/с₀ для кривой 2 и 3 соответственно. Этот проскок незначителен для практических целей, и его причину необходимо, по всей видимости, искать в кинетических факторах.

Из рис.5 также вытекает, что емкость данной колонки до проскока циркония находится на уровне 0,6 - 0,7 ммоль/г (в отсутствие коллоидов), для гафния немногим больше. Более крутой склон кривой 3 соответствует результатам рис.1 и 3.

Заключение

Исследованы возможности отделения микро- и макроколичеств циркония и гафния от целого ряда других элементов в смешанных водно-органических растворах соляной кислоты. В качестве сорбента использовался силикагель. Найдено, что замена части воды в растворе на метанол или этанол повышает коэффициент распределения циркония и гафния.

Литература

1. J.Korkisch, G.E.Janauer. Talanta; 9, 957 (1962).
2. J.Korkisch. Progress in Nuclear Energy, ser. IX, Anal. Chem., vol.6, p.3, Pergamon Press, 1966.
3. F.L.Moore; Anal. Chem., 28, 997 (1956).
4. R.P.Shukla, R.P.Bhatnagar. J.Indian Chem. Soc., 32, 782 (1955).
5. R.Caletka, M.Kyrš. Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1150 (1964).
6. О.Самуэльсон. Ионнообменные разделения в аналитической химии, Изд. "Химия", М, 1966, стр.96.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 сентября 1967 года.

Таблица I

Поглощение ⁹⁰Zr и ^{175,181}Hf из раствора 1 (NHCl + 70% CH₃OH)

в присутствии неактивных макрокомпонентов

№ пп	Состав разделяемого раствора X): Концентрация, моль/л	Активность (%)	
		в промывном растворе	в элюирующем растворе
1.	50 мг LaCl ₃ · 7H ₂ O 175,181 Hf	0,67 10 ⁻⁵	6,4 98,6
2.	10 мг Fe (III) 175,181 Hf	0,88 10 ⁻⁵	4,5 95,5
3.	10 мг Al 175,181 Hf	1,85 10 ⁻⁵	5,0 95,0
4.	50 мг UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O ⁹⁰ Zr	0,50 без носителя	1,8 98,2

X) Объем 0,2 мл 1 (NHCl + 70% CH₃OH)

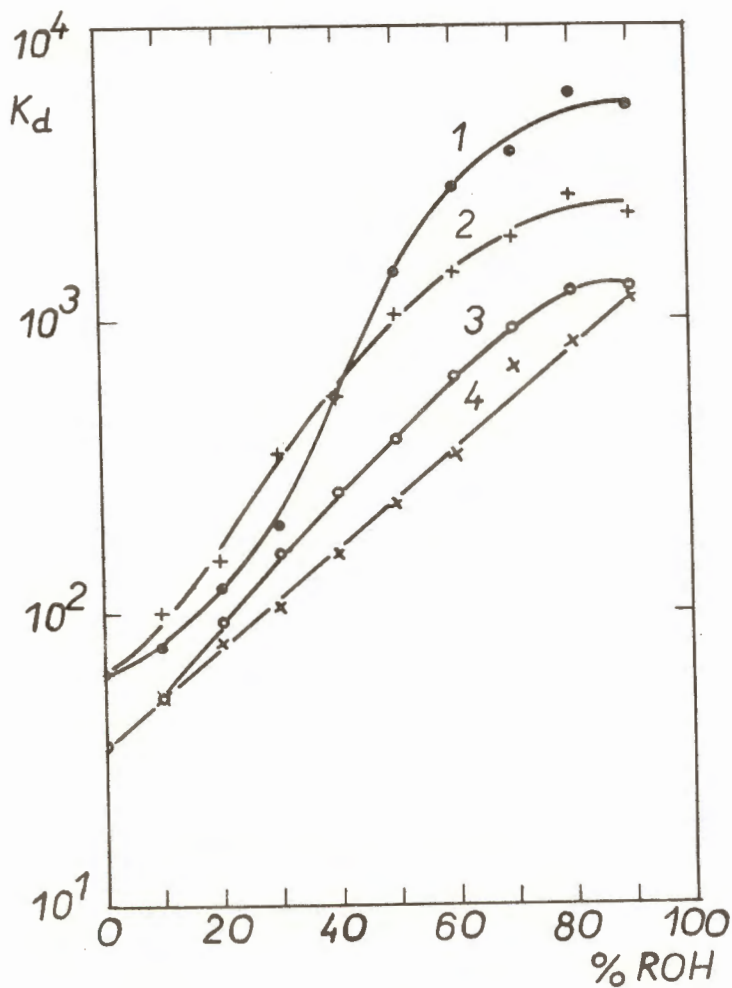


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения (K_d) от содержания спирта (ROH) в растворе.

Концентрация соляной кислоты 1,1 нмоль/л

1,2 - гафний; 3,4 - цирконий.

1,3 - метиловый спирт; 2,4 - этиловый спирт.

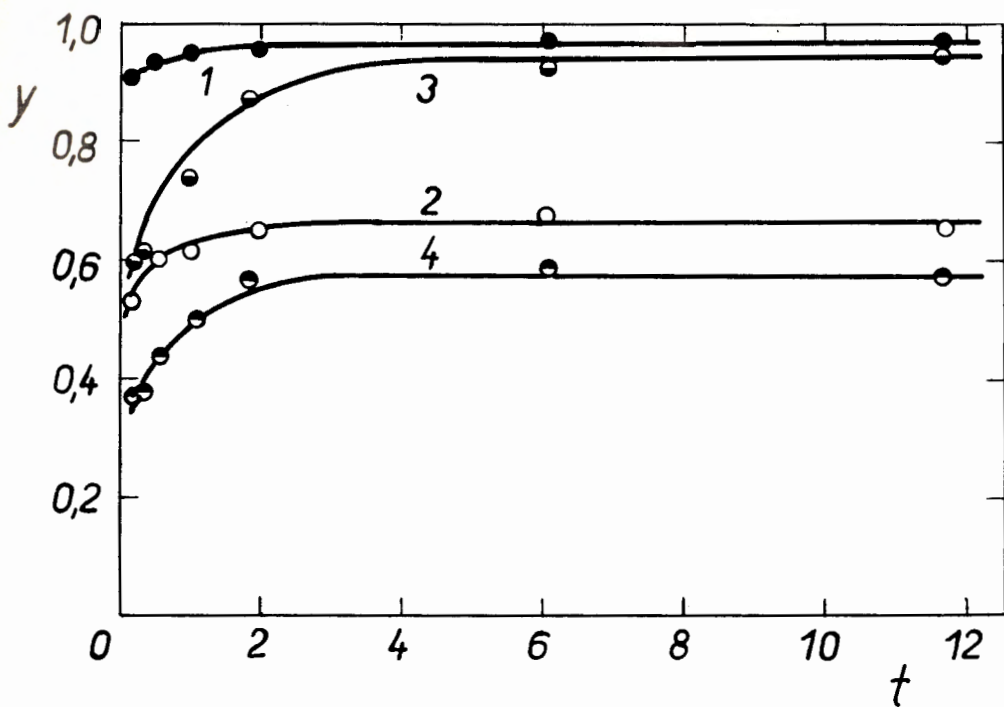


Рис.2. Кинетика сорбции циркония и гафния из чисто водных и смешанных растворов.

Концентрация соляной кислоты 1N, содержание метилового спирта 50%.
 y - доля сорбированного металла, t - время в часах.

1,2 - гафний; 3,4 - цирконий.

1,3 - смешанные растворы; 2,4 - водные растворы.

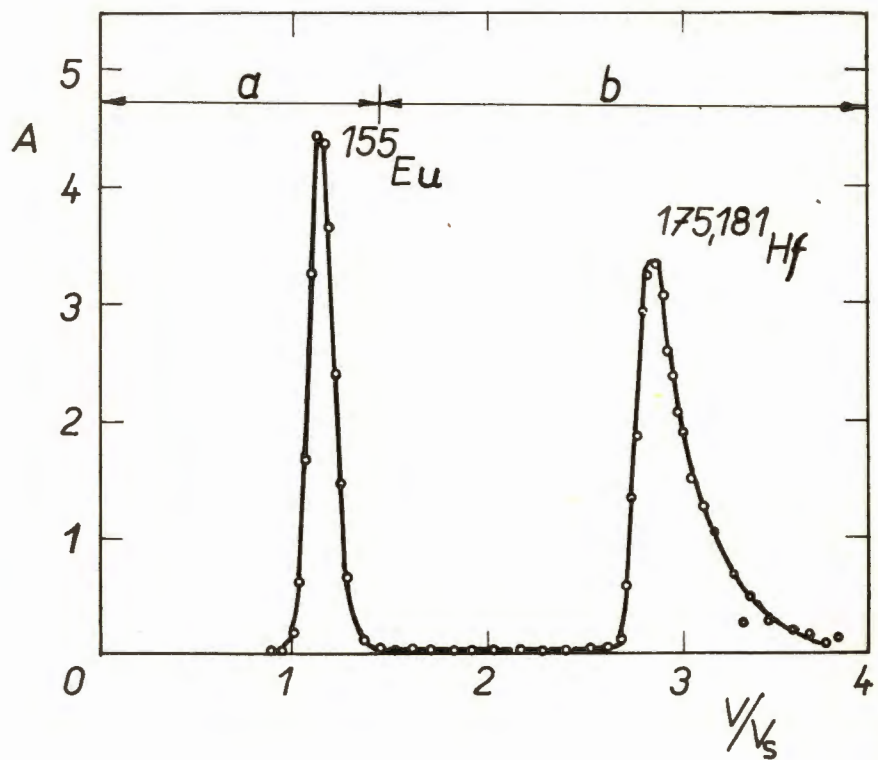


Рис.3. Хроматограмма разделения ^{155}Eu и $^{175,181}\text{Hf}$.
 A - относительная активность,
 V - объем элюата, V_s - свободный объем колонки.
 а - $1\text{NHCl} + 70\% \text{CH}_3\text{OH}$; б - 1NHCl .

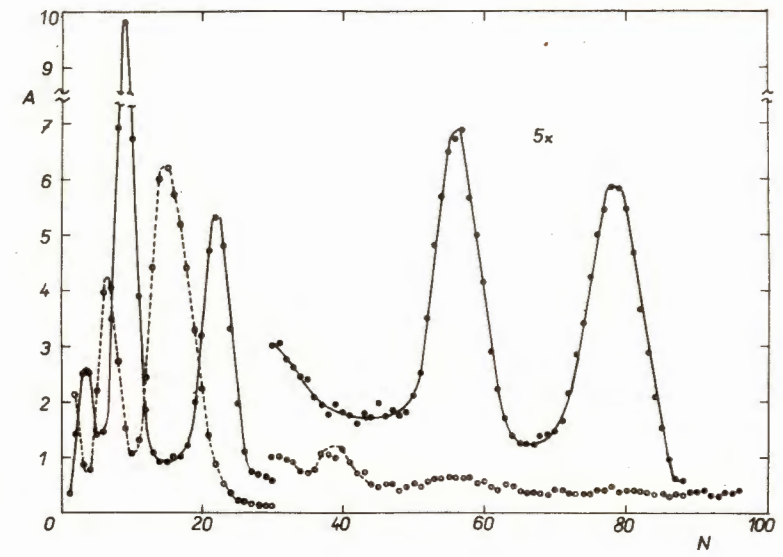


Рис.4. Гамма-спектры ^{155}Eu и $^{175,181}\text{Hf}$ после разделения на силикагеле в среде $1\text{NHCl} + 70\% \text{CH}_3\text{OH}$.
 A - относительная активность,
 N - номер канала.

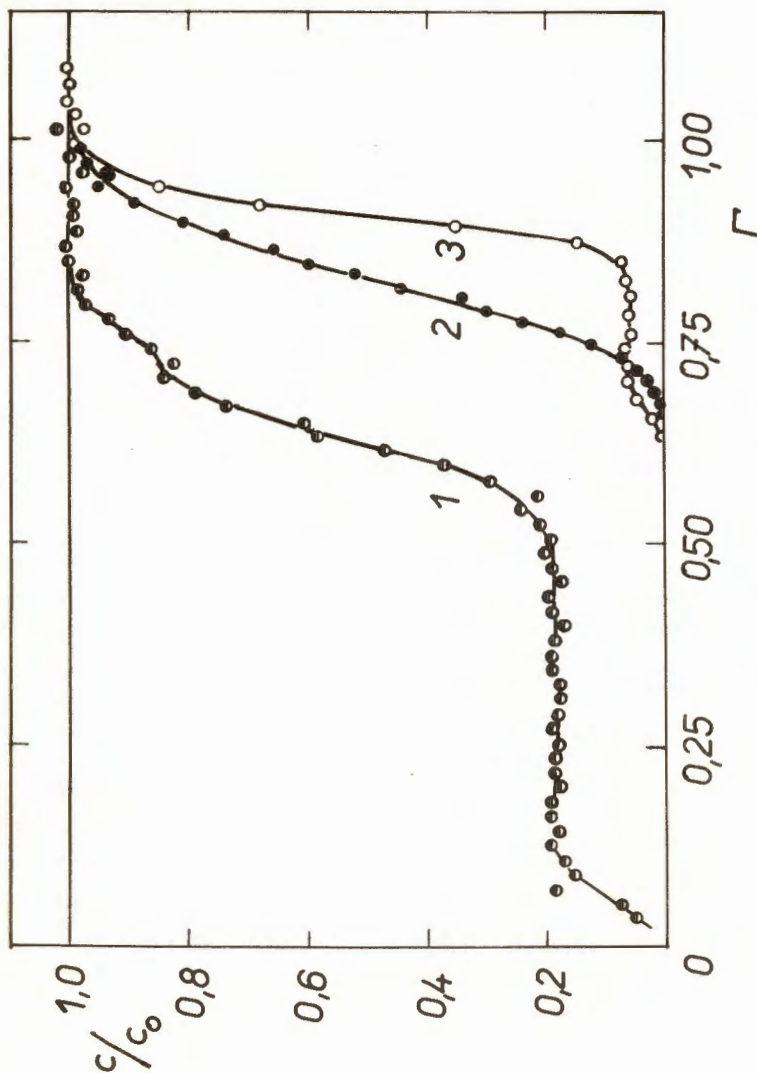


Рис.5. Выходные кривые при сорбции весовых количеств циркония и гафния в динамических условиях.

$\text{I N H S l } + 70 \% \text{ C H }_3 \text{ O H } .$

C_0 — концентрация металла в поступающем растворе,

C — концентрация металла в вытекающем растворе,

Γ — общее количество металла, пропущенное через колонку (ммоль/г).

1. — [Zr] = 0,035 моль/л

2. — [Zr] = 0,007 моль/л (раствор нагревался в концентрированной соляной кислоте).

3. — [Hf] = 0,024 моль/л.