

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Barbara FRANK

Rozdział lantanowców lekkich metodą jonowymienną za pomocą NTA przy zastosowaniu niklu jako jonu spowalniającego lub wypierającego

Разделение легких лантанидов ионообменным методом с помощью НТА в присутствии никеля в качестве удерживающего либо вытесняющего иона

Separation of Light Lanthanons by Ion Exchange with NTA as an Eluent and Nickel as a Retaining or Displacing Ion

Nikiel jako jon spowalniający w jonowymiennym rozdziale pierwiastków ziem rzadkich stosowany był jedynie przez Weidmanna i Liebolda [1]. Wymienieni autorzy badali wpływ kolumn obsadzonych jonami Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} na rozdział pary pierwiastków neodym — prazeodym. Jako jonit stosowali Nalcit HCR, elucję prowadzili roztworem soli sodowej kwasu nitrylotrójoctowego. W pracy nie podano stężenia i pH eluentu. Nikiel wymył się z kolumny przed pierwiastkami ziem rzadkich i tylko częściowo razem z nimi. Wyniki Weidmanna i Liebolda odnośnie elucji z niklem podano w tab. 1. Jak wynika z tab. 1, autorzy ci nie osiągnęli rozdziału pary Nd-Pr, jedynie niewielkie wzbogacenie tych pierwiastków.

Tabela 1

Nr frakcji	Pr_2O_3^* %	Nd_2O_3 %	Desorbcja niklu
tlenek wyjściowy	34,00	66,00	
1	16,11	83,80	frakcja zawierała Ni^{2+}
2	18,80	81,90	frakcja z niewielką ilością Ni^{2+}
3	22,60	77,50	—
4	45,30	54,40	—
5	52,30	47,60	—
6	57,00	43,50	—

* Podane według cytowanych autorów.

W niniejszej pracy próbowano przeprowadzić rozdział mieszaniny Sm-Nd-Pr-La na kolumnach przy zastosowaniu niklu jako jonu-spowalniającego i soli amonowej kwasu nitrylotrójocowego jako czynnika wymyjającego, stosując zmienne pH tego ostatniego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. ROZDZIAŁ LANTANOWCÓW Z ZASTOSOWANIEM KOLUMNY W FORMIE Ni^{2+}

Do rozdziału jonowymiennego stosowano cztery kolumny połączone ze sobą w jeden szereg tzn. $W=1:3$. Średnica każdej kolumny wynosiła 2 cm, a wysokość warstwy jonitu 44 cm. Jako jonit stosowano Zerolit 225 X 8 o wielkości ziarna 0,25—0,44 mm. Pierwsza kolumna była całkowicie obsadzona jonami lekkich lantanowców, druga — jonami niklu, trzecia i czwarta — jonami amonowymi.

Roztwór chlorków pierwiastków ziem rzadkich sporządzono przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości tlenków w kwasie solnym. Po całkowitym rozpuszczeniu tlenków dodano do roztworu jeszcze niewielki ich nadmiar. Nie rozpuszczone tlenki odsączono. Tak otrzymany prawie obojętny roztwór rozcieńczano w kolbie miarowej o pojemności 1 l i pobierano określoną objętość dla oznaczenia stężenia i składu procentowego mieszaniny. Pozostały roztwór przepuszczano przez kolumnę. Na kolumnie zaadsorboowało się 17,5 g mieszaniny tlenków o składzie: Nd_2O_3 — 43,21%, Pr_6O_{11} — 11,65%, Sm_2O_3 — 10,50%. Pozostałość stanowił La_2O_3 z domieszką ceru i śladowych ilości lantanowców ciężkich. Po przemyciu kolumny wodą elucję prowadzono 1,5% roztworem NH_4 -NTA o pH 2,6 z szybkością 0,3 ml/min. (56 ml/cm²·godz.). Przesącz zbierano we frakcje po 300 ml, kontrolowano pH każdej frakcji.

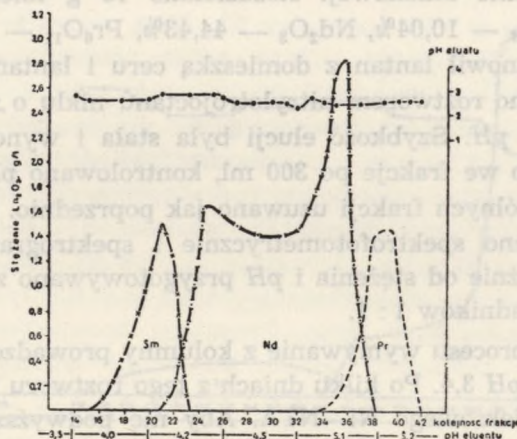
Nikiel przesaczył się przez kolumny bardzo szybko, już w trzeciej frakcji obserwowano zielone zabarwienie. Po przepuszczeniu przez kolumny ok. 1 l roztworu NH_4 -NTA, w drugiej kolumnie wytrącił się w niewielkiej ilości wolny kwas nitrylotrójocowy. Podwyższono pH eluentu do wartości 3, a gdy i to nie pomogło, przemyto kolumny wodą destylowaną aż do całkowitego rozpuszczenia osadu. Ponieważ w pierwszych frakcjach nie było jeszcze pierwiastków ziem rzadkich, elucję prowadzono dalej eluentem o pH 3,4. Osad nie tworzył się więcej.

Ogółem przepuszczono przez kolumny 16 l eluentu, podwyższając jego pH co 6 frakcji o 0,2 jednostki. Ziemi rzadkie zawarte były w 9,5 l eluatu. Przebieg elucji przedstawia ryc. 1.

Największe stężenie niklu obserwowano w 3 i 4 frakcji, intensywnie zielone były frakcje do 21, potem stężenie niklu malało, a w 30 frakcji już nie było niklu. We wszystkich frakcjach, do 24, wytrącał się w odbieralnikach zielony osad rozpuszczalny po ogrzaniu.

Aby odzyskać użyty do elucji kwas nitrylotrójoctowy, wytrącano go przez zakwaszanie eluatów kwasem solnym. Do frakcji 11 wytrącał się biały, krystaliczny osad kwasu nitrylotrójoctowego, natomiast w dalszych frakcjach — niebieski osad, który, jak wykazała analiza, był mieszaniną NTA i kompleksowego połączenia Ni—NTA. Ponieważ w tych warunkach istniała możliwość wytrącenia się razem z NTA uwodnionych mononitrylotrójoctanów pierwiastków ziem rzadkich, analizę frakcji zawierających lantanowce przeprowadzano analogicznie jak w poprzednich pracach [2, 3], tj. przez strącenie szczawianów niklu i lantanowców, wyprażenie do tlenków, rozpuszczenie tlenków w HCl i oddzielenie niklu amoniakiem. Procentową zawartość pierwiastków ziem rzadkich w eluacie oznaczano spektrofotometrycznie.

Samar wymył się z kolumn razem z niklem i lantanowcami ciężkimi, a w końcowych frakcjach — z neodymem. Krzywa elucji neodymu jest



Ryc. 1. Rozdział 17,5 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 10,50%, Nd_2O_3 — 43,21%, Pr_6O_{11} — 11,65%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Ni^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% NH_4 —NTA o pH 2,6—5,2

Tabela 2

R_2O_3	Masa tlenków zaadsorbowanych na jonie g	Masa tlenków o czystości 99,9% odzyskanych z eluatu g	Wydajność %
Sm_2O_3	1,7375	—	—
Nd_2O_3	7,6208	6,4636	87,18
Pr_6O_{11}	2,0847	1,2950	62,11
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Lc}_2\text{O}_3^*$	6,1183	La_2O_3 4,7030	—

* Lc obejmuje wszystkie pozostałe pierwiastki ziem rzadkich i itr.

nieregularna, wykazuje dwa maksima, co jest spowodowane zbyt szybką zmianą pH eluentu, z 4,5 na 5,1. To też spowodowało wcześniejsze wymycie prazeodymu i gorszy rozdział tego pierwiastka od neodymu. Lepszy rozdział pierwiastków Nd-Pr można było otrzymać przy wartości pH niższej od 4,5. Stosując eluent o pH 5,1 nie oddzielono całkowicie prazeodymu od ceru i ceru od lantanu. W skrajnych frakcjach pierwiastki sąsiednie wymywały się razem, ale w środkowych frakcjach otrzymano czyste ich tlenki. Wydajność tego procesu podano w tab. 2.

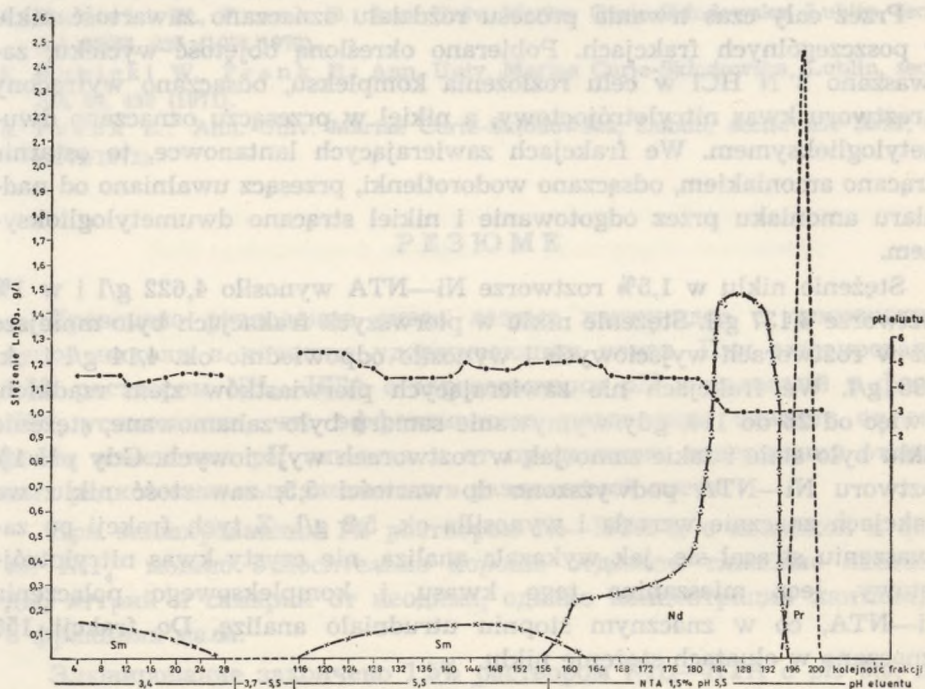
2. ROZDZIAŁ LANTANOWCÓW ZA POMOCĄ ELUCJI NITRYLOTRÓJOCYANEM NIKLU

Rozdział prowadzono na tych samych kolumnach, które używano w poprzednim procesie. Pierwsza kolumna była w formie lantanowców, trzy pozostałe w formie amonowej. Rozdzielano 18 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 10,04%, Nd_2O_3 — 44,43%, Pr_6O_{11} — 11,43%. Pozostałość do 100% stanowił lantan z domieszką ceru i lantanowców ciężkich. Elucję prowadzono roztworem nitrylotrójocyanu niklu o zmiennym stężeniu i zmiennym pH . Szybkość elucji była stała i wynosiła 0,3 ml/min. Przesącz zbierano we frakcje po 300 ml, kontrolowano pH każdej frakcji. Nikiel z poszczególnych frakcji usuwano jak poprzednio. Pierwiastki ziem rzadkich oznaczano spektrofotometrycznie i spektrograficznie. Roztwór Ni—NTA niezależnie od stężenia i pH przygotowywano zawsze w stosunku molowym składników 1 : 1.

Na początku procesu wymywanie z kolumny prowadzono 1,5% roztworem Ni—NTA o pH 3,4. Po kilku dniach z tego roztworu wytrącił się osad połączenia kompleksowego Ni—NTA. Aby nie podwyższać pH roztworu obniżono jego stężenie do 1%. Przy eluowaniu 1,5% roztworem Ni—NTA o pH 3,4 stężenie lantanowców ciężkich i samaru w poszczególnych frakcjach było bardzo małe. Przy elucji 1% roztworem obserwowane przesuwanie lantanowców na kolumnie było nadzwyczaj wolne, a stężenie lantanowców w eluacie — śladowe. Z kolumny wyciekał tylko kompleks Ni—NTA. Co kilka frakcji podwyższano pH eluentu o 0,2 jednostki. Dopiero przy wartości pH eluentu 5,5 samar z powrotem przebił przez kolumny, ale stężenie jego było nadal bardzo małe. Po przepuszczeniu przez kolumny 47,5 l eluentu lantanowce znajdowały się w 20 l roztworu w ilości zaledwie 1,56 g, elucję prowadzono dalej 1,5% roztworem soli amonowej kwasu nitrylotrójocyanowego o pH 5,5. W wycieku bardzo szybko otrzymano neodym o wysokiej czystości, a stężenie jego stopniowo wzrastało do 1,5 g/l. Otrzymano dobry rozdział pary pierwiastków Nd-Pr. Prazeodym zawarty był w objętości 900 ml eluatu, osiągając maksymalne stężenie 2,7 g/l.

Zużyto 12 l 1,5% roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$, lantan wymyto z kolumn 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 7. Krzywe elucji tego rozdziału przedstawia ryc. 2, wydajność czystych tlenków, uzyskanych przy takim postępowaniu, podano w tab. 3.

W poprzednich pracach [2, 3, 4, 5, 6] przy zastosowaniu jonów spowalniających i zmiennego pH eluentu zawsze obserwowano niższą wartość



Ryc. 2. Rozdział 18,0 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 10,04%, Nd_2O_3 — 44,43%, Pr_6O_{11} — 11,43%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH^+ ; eluent 1,5% Ni—NTA o pH 3,4, 1% Ni—NTA o pH 3,4—5,5, 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH 5,5

Tabela 3

R_2O_3	Masa tlenków zaadsorbowanych na jonie g	Masa tlenków o czystości 99,9% odzyskanych z eluatu g	Wydajność %
Sm_2O_3	1,8070	—	—
Nd_2O_3	7,9974	6,6942	83,65
Pr_6O_{11}	2,0574	2,0100	97,72
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Lc}_2\text{O}_3^*$	6,2352	La_2O_3 4,6305	—

* Lc obejmuje wszystkie pozostałe pierwiastki ziem rzadkich i itr.

pH w eluacie niż wynosiła wartość pH eluentu. Przy elucji roztworem Ni—NTA zachodziły pewne anomalie, a mianowicie pH wycieku było przeważnie wyższe niż roztworu wprowadzonego na kolumny, a w niektórych zakresach miało tę samą wartość, co było następstwem ustalenia się równowagi między jonami wodorowymi i amonowymi na kolumnach rozwijających.

Przez cały czas trwania procesu rozdzielania oznaczano zawartość niklu w poszczególnych frakcjach. Pobierano określoną objętość wycieku, zakwaszano 2 N HCl w celu rozłożenia kompleksu, odsączano wytrącony z roztworu kwas nitrylotrójoctowy, a nikiel w przesączu oznaczano dwumetyloglioksymem. We frakcjach zawierających lantanowce, te ostatnie strącano amoniakiem, odsączano wodorotlenki, przesącz uwalniano od nadmiaru amoniaku przez odgotowanie i nikiel strącano dwumetyloglioksymem.

Stężenie niklu w 1,5% roztworze Ni—NTA wynosiło 4,622 g/l i w 1% roztworze 3,137 g/l. Stężenie niklu w pierwszych frakcjach było mniejsze niż w roztworach wyjściowych i wynosiło odpowiednio ok. 4,14 g/l i ok. 2,83 g/l. We frakcjach nie zawierających pierwiastków ziem rzadkich, a więc od 28 do 116, gdy wymywanie samaru było zahamowane, stężenie niklu było stałe i takie samo jak w roztworach wyjściowych. Gdy pH 1% roztworu Ni—NTA podwyższono do wartości 5,5, zawartość niklu we frakcjach znacznie wzrosła i wynosiła ok. 5,2 g/l. Z tych frakcji po zakwaszeniu strącał się, jak wykazała analiza, nie czysty kwas nitrylotrójoctowy, lecz mieszanina tego kwasu i kompleksowego połączenia Ni—NTA, co w znacznym stopniu utrudniało analizę. Do frakcji 158 oznaczano w eluatach stężenie niklu.

WNIOSKI

1. Jony niklu mogą spełniać rolę pierwiastka-separatora przy rozdzielaniu lekkich lantanowców za pomocą 1,5% roztworu NH_4 —NTA o pH wzrastającym od 3,5 do 5,2. Efektywność rozdzielania jest zależna od szybkości zmiany pH roztworu wymywającego i musi być dobierana empirycznie, zależnie od procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków w mieszaninie wyjściowej.

2. Zastosowanie 1% roztworu Ni—NTA o pH 5,5 jako eluentu do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich prowadzi do stosunkowo dobrego oddzielenia samaru, lantanowców ciężkich oraz itru od neodymu i praeodymu. Jednak stężenie lantanowców w eluacie jest bardzo małe, wynosi maksymalnie 0,2 g/l. Jeżeli dalszą elucję od chwili pokazania się śladów neodymu w eluacie prowadzi się 1,5% roztworem NH_4 —NTA o pH 5,5, uzyskać można stosunkowo dobry rozdział pary Nd-Pr.

PIŚMIENNICTWO

1. Weidmann G., Liebold G.: *Angew. Chem.* **69**, 753 (1957).
2. Hubicki W., Frank B.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **26/27**, 213 (1971/1972).
3. Hubicki W., Frank B.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **26/27**, 223 (1971/1972).
4. Hubicki W., Frank B.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **26/27**, 235 (1971/1972).
5. Hubicki W., Frank B.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **26**, 436 (1971).
6. Frank B.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **26/27**, 241 (1971/1972).

РЕЗЮМЕ

Проведено разделение смеси легких лантанидов с применением ионов никеля в качестве удерживающих ионов. При элюировании 1,5% раствором NH_4 —НТА с возрастающим pH и колонкой в форме Ni^{2+} установлено, что эффективность разделения зависит от скорости изменения pH элюента и от процентного содержания отдельных редкоземельных элементов в разделяемой смеси.

При элюировании 1% раствором Ni —НТА и с колонкой в форме NH_4^+ можно относительно хорошо отделить тяжелые лантаниды, иттрий и самарий от неодима, однако концентрация лантанидов в фракциях мала.

Элюирование закончено 1,5% раствором NH_4 —НТА с pH 5,5, при этом получено хорошее разделение пары Nd — Pr .

SUMMARY

The separation of light lanthanons mixture was made with nickel ion as separating one. During the elution with 1.5% NH_4 —NTA solution of increasing pH values on columns filled with Zerolit 225×8 in the form of Ni^{2+} it was found that the effectiveness of separation depends on the rate of pH change in the eluent and on the per cent composition of particular lanthanons in the separated mixture.

During the elution with 1% Ni —NTA solution and with columns in the form of NH_4^+ heavy lanthanons can be quite well separated (i.e. yttrium and samarium from neodymium), their concentration, however, is low in the fractions. The elution ended with 1.5% NH_4 —NTA solution of pH 5.5, the pair Nd — Pr being well separated.

Wzrost i rozwój człowieka jest procesem ciągłym, który trwa przez całe życie. Wzrost fizyczny jest mierzony przez przyrost masy ciała i wzrost ciała. Wzrost psychiczny jest mierzony przez rozwój myślenia, emocji i zachowania. Wzrost społeczny jest mierzony przez rozwój umiejętności społecznych i relacji z innymi. Wzrost duchowy jest mierzony przez rozwój wartości i sensu życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem wielowymiarowym, który zależy od wielu czynników, w tym od genetyki, środowiska i doświadczeń. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem nieodwracalnym, który trwa przez całe życie. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia.

RESUME

Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia.

Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia. Wzrost i rozwój człowieka jest procesem, który jest ważnym elementem życia.