

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

Barbara FRANK

Rozdział lantanowców ciężkich metodą jonowymienną za pomocą NTA przy zastosowaniu kobaltu jako jonu spowalniającego lub wypierającego

Разделение тяжелых лантанидов ионообменным методом при помощи НТА и с применением кобальта в качестве удерживающего или вытесняющего иона

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

Jak wykazano w poprzedniej pracy [1], podczas elucji pierwiastków ziem rzadkich roztworem $\text{NH}_4\text{-NTA}$ o pH wzrastającym od 2,6 do 3,75 wprowadzone na kolumnę rozwijającą jony Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} eluowały przed lantanowcami lekkimi, a Mn^{2+} po lantanie. Zakres pasma elucji kobaltu obejmował pierwiastki ciężkie, które w rozdzielanej mieszaninie stanowiły ok. 4% z przeważającą ilością gadolinu i itru. Iteb od dysprozu dzieliło sześć frakcji kobaltu nie zawierających pierwiastków ziem rzadkich. Te dane sugerowały, że rozdział lantanowców ciężkich z kolumną w formie Co^{2+} i roztworem eluentu $\text{NH}_4\text{-NTA}$ przy niskim pH powinien być efektywny, zwłaszcza w zakresie pierwiastków grupy iterbinowej i terbinowej.

Opublikowane dotychczas prace dotyczące kobaltu jako jonu rozdzielającego odnosiły się tylko do lantanowców lekkich [2, 3].

Vickery (4) przeprowadził próbę elucji za pomocą EDTA mieszaniny chlorków lantanowców z dodatkiem chlorków kobaltu, cynku i kadmu. Te ostatnie pierwiastki uplasowały się w zakresie wymywania Sm-Eu-Gd , a nie jak by to wynikało z wielkości stałych trwałości kompleksów między lantanem i neodymem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pracowano na zestawie czterech kolumn o średnicy 2 cm, wypełnionych Zerolitem 225 \times 8 o wielkości ziarna 0,25—0,44 mm do wysokości 44 cm. Pierwsza kolumna była obsadzona jonami lantanowców z prawie

obojętnego roztworu ich chlorków, druga — jonami kobaltu z roztworu azotanu kobaltu, trzecia i czwarta — w formie amonowej. Jako eluent stosowano 1,5% roztwór nitrylotrójoctanu amonu o wzrastającej wartości pH od 2,4 do 3,5. Szybkość elucji wynosiła 0,3 ml/min., zbierano frakcje po 300 ml, kontrolowano pH frakcji.

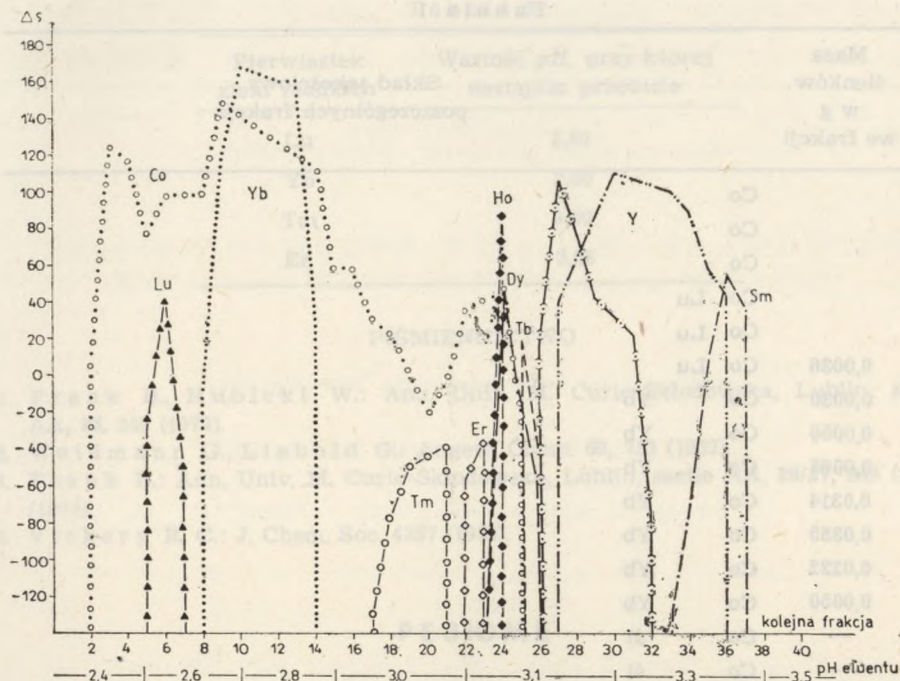
Rozdzielano 14,9 g mieszaniny tlenków lantanowców zawierających ok. 82,55% Ln_2O_3 ($Ln = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Y$), 14,25% Sm_2O_3 , 1,45% Nd_2O_3 , 1,75% Pr_6O_{11} .

Analizę frakcji prowadzono spektrograficznie i spektrofotometrycznie. Z każdej frakcji pobierano 50 ml roztworu, odparowywano do małej objętości, dodawano określoną ilość roztworu $MnCl_2$ i rozcieńczano wodą destylowaną do 10 ml. Tak przygotowane roztwory nakraplano na elektrody i robiono spektrogramy na spektrografie PGS-2 firmy Zeiss-Jena. Względne zmiany stężenia pierwiastków w poszczególnych frakcjach określano na podstawie pomiarów fotometrycznych intensywności zaczernienia linii spektralnych ΔS , stosując mangan jako wzorzec wewnętrzny. Zawarty w końcowych frakcjach samar, neodym i prazeodym oznaczano spektrofotometrycznie. Kobalt od pierwiastków ziem rzadkich oddzielano amoniakiem (3).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki analizy spektrograficznej podano na ryc. 1 i w tab. 1. Z krzywych elucji wynika, że kobalt pojawił się w eluacie od samego początku procesu. Frakcje pierwsze eluowane przy pH 2,4 nie zawierały pierwiastków ziem rzadkich. Po podwyższeniu pH do 2,6 eluował lutet, a przy pH od 2,6 do 2,8 iterb. Iterb od tulu oddzielają dwie puste frakcje. Otrzymano czysty erb, który w swojej drugiej frakcji zanieczyszczony był tylko śladami holmu. Przy pH 3,1 we frakcji 24 eluowała mieszanina Ho-Dy, a we frakcjach 25 i 26 mieszanina Dy-Tb. Nie uzyskano oddzielenia itru od gadolinu ani itru od samaru. Ze względu na małą zawartość neodymu i prazeodymu w mieszaninie wyjściowej oba te pierwiastki zebrały się razem w ostatniej frakcji, mimo że pH roztworu NH_4 -NTA pod koniec elucji było niskie i wynosiło zaledwie 3,5.

W tab. 1 obok składu jakościowego podano masę tlenków lantanowców we frakcjach. Stężenie lutetu, iterbu i tulu było na granicy oznaczalności metodami wagowymi. Ich obecność można było jedynie wykryć na drodze jakościowej analizy spektrograficznej.



Ryc. 1. Rozdział 14,9 g mieszaniny tlenków o składzie: Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}$) ok. 82,55%, Sm_2O_3 — 14,25%, Nd_2O_3 — 1,45%, Pr_6O_{11} — 1,75%; pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Co^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{-NTA}$, Zerolit 225 \times 8; pH 2,4—3,5; krzywe elucji wykreślone na podstawie zmiany intensywności linii spektralnych poszczególnych pierwiastków

WNIOSKI

Rozdział lantanowców ciężkich z kolumną rozwijającą w formie Co^{2+} i 1,5% roztworem $\text{NH}_4\text{-NTA}$ o pH od 2,4 do 3,5 daje dobre wyniki w zakresie pierwiastków Lu, Yb, Tm, Er, Ho. Otrzymano czysty lutet, iterb, tul i erb. Ustalono optymalne wartości pH dla rozdziału tych pierwiastków (tab. 2).

Stosowanie bardzo niskiego pH jest nieefektywne. Kobalt nie spełnia roli pierwiastka rozdzielającego dla lantanowców o liczbie porządkowej mniejszej od erbu. Otrzymano tylko niewielkie rozsuniecie pasm elucji holmu i terbu, ale oba pierwiastki eluowały z dysprozem. Nie uzyskano rozdziału Gd-Y i Y-Sm. Przyczyną tego było wymycie samaru przy pH 3,3, a nie, jak obserwowano w poprzednim rozdziale, przy pH 4,2 [3].

Tabela 2

Pierwiastek ziem rzadkich	Wartość pH , przy której nastąpiło przebiecie
Lu	2,60
Yb	2,80
Tm	3,00
Er	3,05

PIŚMIENNICTWO

1. Frank B., Hubicki W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **28**, 349 (1973).
2. Weidmann G., Liebold G.: Angew. Chem. **69**, 753 (1957).
3. Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 249 (1971/1972).
4. Vickery R. C.: J. Chem. Soc. 4357 (1953).

РЕЗЮМЕ

Проведено разделение тяжелых лантанидов с развивающей колонкой в кобальтовой форме и с 1,5%-ым раствором NH_4 -НТА при $pH = 2,4-3,5$. Установлено, что в таких условиях можно эффективно разделять Lu, Yb, Tm, Er. Кроме того, установлена оптимальная величина pH раствора элюента для разделения этих элементов.

SUMMARY

The separation of heavy lanthanides by means of 1.5% NH_4 -NTA with the growing up gradiens of pH from 2.4 to 3.5 using the development column of Zerolit 225 \times 8 in cobalt form was carried out. Under the given conditions a very good separation of Lu, Yb, Tm, Er is achieved.

