

P6-2012-111

А. В. Рахимов<sup>1,2</sup>, Н. А. Лебедев<sup>1</sup>, И. И. Садыков<sup>2</sup>,  
Д. В. Философов<sup>1</sup>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И  
ЛАНТАНОИДОВ В СИСТЕМЕ  
КАТИОНИТ–ЭКСТРАГЕНТ

Направлено в «Узбекский химический журнал»

---

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup> Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент

Рахимов А. В. и др.

P6-2012-111

Определение коэффициентов распределения щелочно-земельных элементов и лантаноидов в системе катионит–экстрагент

Работа посвящена экспериментальному определению коэффициентов распределения щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ) и лантаноидов в системах катионит–экстрагент. В некоторых из них получены относительно большие факторы разделения ( $F$ ) для пары Yb–Lu. Эти результаты могут быть использованы для группового разделения элементов в статических условиях (адсорбция–реэкстракция) и их концентрирования.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В. П. Дзелепова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2012

Rakhimov A. V. et al.

P6-2012-111

Determination of Distribution Coefficient of Alkaline Earth Elements and Lanthanides in the Cation Exchange Resin – Extractant System

This work is devoted to the experimental determination of distribution coefficients of the alkaline earth elements and lanthanides in the cation exchange resin – extractant systems. In some of them high separation factors ( $F$ ) for Yb–Lu have been obtained. These results can be used for the group separation of elements in static conditions (adsorption–re-extraction) and for their concentration.

The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2012

## ВВЕДЕНИЕ

Экстракция и ионный обмен являются двумя наиболее применяемыми методами разделения элементов. Этим методам посвящено большое количество монографий и статей [1–5]. Эти методы имеют много общего (основаны на распределении веществ между фазами), но и отдельные различия. Некоторые авторы считают, что один метод является частным случаем другого. С нашей точки зрения, убедительного обобщения теории этих методов разделения в литературе нет, хотя это имеет большое значение для предварительного выбора метода разделения элементов. На практике экспериментаторы обычно предпочитают метод, которым они лучше владеют.

Данная работа посвящена изучению возможностей хроматографического разделения щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ) и лантаноидов путем выбора мало исследованных систем, в частности, разделению в системе катионит — органический раствор ди(2-этил-гексил)-ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Для этого необходимо, в первую очередь, знание коэффициентов распределения разделяемых элементов между фазами и их изменения в зависимости от состава разделительной системы. Если учесть, что катионит в используемых нами системах всегда насыщен водой, следует рассматривать равновесие между типичным экстрагентом и типичным ионитом. Вывод о перспективности таких разделительных систем мы сделали из нашего опыта и сравнения коэффициентов распределения металлов с общей для них противоположной фазой — раствором азотной кислоты [6–10]. Нельзя не отметить, что в кислотах для близких по свойствам элементов коэффициент распределения больше для ионов большего радиуса на катионите и меньше в экстрагенте. Можно предположить, что при достижении равновесия между катионитом и экстрагентом в системе будут получены более высокие факторы разделения ( $F$ ) элементов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Химические реактивы.* В работе использовались следующие реактивы: бидистиллированная вода, азотная кислота («ОСЧ 18-4», ГОСТ 11125-84), хлористоводородная кислота («ОСЧ 20-4», ГОСТ 14261-77), гептанол («Ч.», СТУ-12, № 10-157-61), декан («Х.Ч.», МРТУ 6-09-4617-67), дибутиловый эфир («Ч.», ГОСТ 12128-66), катионит DOWEX 50X8 (100–200 меш, «Sigma-

Aldrich»), ди(2-этил-гексил)-ортофосфорная кислота (Д2ЭГФК) — 97 % («Sigma–Aldrich»).

*Подготовка катионообменной смолы DOWEX 50W-X8 (100–200 меш).* Перед использованием катионит переводили в  $H^+$ -форму: навеску смолы оставляли в воде до полного набухания, промывали 4–5 М азотной кислотой, водой и высушивали на воздухе.

*Приготовление радиоактивных индикаторов.* Для определения коэффициентов распределения исследуемых элементов использовали в качестве индикаторов  $^{85}Sr$  ( $T_{1/2} = 64,84$  сут),  $^{133}Ba$  ( $T_{1/2} = 10,54$  лет),  $^{223}Ra$  ( $T_{1/2} = 11,43$  сут),  $^{139}Ce$  ( $T_{1/2} = 137,7$  сут),  $^{143}Pm$  ( $T_{1/2} = 265$  сут),  $^{169}Yb$  ( $T_{1/2} = 32,02$  сут),  $^{173}Lu$  ( $T_{1/2} = 1,37$  г.) [11]. Радионуклид  $^{85}Sr$  получали на фазотроне ЛЯП ОИЯИ по реакциям глубокого расщепления при облучении тория протонами с энергией 300 МэВ, а радионуклиды  $^{139}Ce$ ,  $^{143}Pm$ ,  $^{169}Yb$ ,  $^{173}Lu$  получали при облучении тантала протонами с энергией 650 МэВ [12]. Затем проводилось радиохимическое отделение этих и других радионуклидов от материала мишени.  $^{223}Ra$  получали по генераторной схеме из  $^{227}Ac$  [13].  $^{133}Ba$  имел коммерческое происхождение. Содержание стабильного Ba в препарате не превышало 10 мкг на 1 МБк  $^{133}Ba$ .

*Гамма-спектрометрия.* Для измерения активности исследуемых радионуклидов использовали  $\gamma$ -спектрометр с полупроводниковым детектором (ППД) из сверхчистого германия. Для обеспечения номинальной загрузки ППД расстояние от образца до детектора можно было менять в широких пределах (0,5–370 см).

*Определение коэффициентов распределения.* Для определения коэффициентов распределения ( $K_d$ ) Sr, Ba, Ra, Ce, Pm, Yb и Lu был использован метод статической адсорбции. К навеске подготовленной смолы массой 50 мг, помещенной в полиэтиленовую пробирку для центрифугирования объемом 1,5 мл («Eppendorf», Германия), добавляли определенные объемы растворов 0,01 М или 12 М HCl, Д2ЭГФК, растворителя (гептанола, декана или дибутилового эфира) и 25 мкл приготовленного раствора радионуклидов-индикаторов, чтобы объем каждого образца составлял 1 мл. Во всех случаях объем неорганической фазы (раствора HCl) подбирался не более, чем соответствовавший его растворимости в органической фазе. Затем образцы тщательно перемешивали и выдерживали в течение суток для достижения равновесия, после чего производили центрифугирование и отбор раствора для измерения его активности. Коэффициенты распределения находили по уравнениям

$$K_d = \frac{C_p(\text{фаза 1})}{C_p(\text{фаза 2})} = \frac{A_{1г}(\text{смола})}{A_{1мл}(\text{раствор})} = \frac{A_{50мг}(\text{смола})}{A_{50мкл}(\text{раствор})}, \quad (1)$$

$$K_d = \frac{C_p(\text{фаза 1})}{C_p(\text{фаза 2})} = \frac{A_{1мл}(\text{орг. фаза})}{A_{1мл}(\text{водн. фаза})}, \quad (2)$$

где  $C_p$  (фаза 1) и  $C_r$  (фаза 2) — равновесные концентрации элементов в катионите и в растворе,  $A_{50\text{мг}}$  (смола) — активность (Бк) в 50 мг смолы,  $A_{50\text{мкл}}$  (раствор) — активность (Бк) в 50 мкл раствора.

Чтобы снизить погрешность определения этих величин, производили взвешивание образцов сразу после приготовления и после отбора жидкости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты определения коэффициентов распределения ЩЗЭ и лантаноидов в различных ионообменных системах в зависимости от их состава (изменение одного из компонентов) представлены в табл. 1–5. Из таблиц видно, что в большинстве случаев  $K_d$  имеют большие значения ( $10^3$ – $10^4$  и более).

В табл. 1 обращает внимание то, что изменение  $K_d$  с изменением концентрации Д2ЭГФК носит нерегулярный характер. Это может быть объяснено сложными процессами взаимодействия компонентов, в частности, конкуренцией за воду в органической фазе между катионами и ионами хлора. По-видимому, анионом, нейтрализующим катион в органической фазе, является, прежде всего, ион хлора, однако и остаток Д2ЭГФК тоже может выполнить эту роль. Кроме этого, можно предположить, что ближайшее окружение катиона может формироваться за счет нейтральных молекул HCl, H<sub>2</sub>O и Д2ЭГФК. И наконец, эти молекулы могут образовывать между собой комплексы и ассоциаты в органической фазе.

**Таблица 1. Коэффициенты распределения ЩЗЭ и лантаноидов в системе DOWEX 50X8 — 0,3 М HCl — Д2ЭГФК — гептанол.  $K_d$  ЩЗЭ при концентрации Д2ЭГФК 6 % не определялся**

| C (Д2ЭГФК),<br>% | $K_d$ |      |      |          |          |          |          |
|------------------|-------|------|------|----------|----------|----------|----------|
|                  | Sr    | Ba   | Ra   | Ce       | Pm       | Yb       | Lu       |
| 0,5              | 9016  | 3568 | 4485 | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ |
| 1                | 3836  | 472  | 273  | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ |
| 2                | 568   | 1271 | 997  | 1267     | 832      | 539      | 489      |
| 4                | 6796  | 3056 | 2716 | 7262     | 6363     | 6282     | 6068     |
| 6                | —     | —    | —    | 921      | 1610     | 3865     | 3473     |
| 8                | 1243  | 435  | 390  | 3356     | 5113     | 7650     | 6792     |
| 16               | 1609  | 296  | 172  | 771      | 979      | 1675     | 1391     |
| 24               | 624   | 43   | 25   | 791      | 855      | 840      | 636      |
| 32               | 578   | 71   | 45   | 881      | 769      | 346      | 231      |

Следует отметить, что катионы с меньшим ионным радиусом имеют меньший коэффициент распределения, что весьма неожиданно. Это обстоятельство может оказаться весьма полезным для разделения этих элементов.

В системе DOWEX 50X8 — HCl — гептанол (табл. 2) значительные изменения  $K_d$  при относительно небольшом изменении концентрации HCl можно объяснить распределением кислоты между катионитом и органическим растворителем.

**Таблица 2. Коэффициенты распределения ЩЗЭ в системе DOWEX 50X8 — HCl — гептанол**

| $C$ (HCl),<br>М | $K_d$ |      |      |
|-----------------|-------|------|------|
|                 | Sr    | Ba   | Ra   |
| 0,3             | 2076  | 202  | 93   |
| 0,42            | 6667  | 483  | 421  |
| 0,54            | 6052  | 2722 | 1093 |

В системах DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — гептанол (табл. 3), DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — декан (табл. 4), DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — дибутиловый эфир (табл. 5) коэффициенты распределения Sr, Ba и Ra, а также легких лантаноидов (Ce, Pm) во всем диапазоне исследованных концентраций Д2ЭГФК превышают  $10^4$ . По-видимому, эти системы не подходят для разделения указанных элементов друг с другом, но могут быть использованы для выделения их из сложной смеси элементов других групп.

**Таблица 3. Коэффициенты распределения ЩЗЭ и лантаноидов в системе DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — гептанол**

| $C$ (Д2ЭГФК),<br>% | $K_d$    |          |          |          |          |          |          |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                    | Sr       | Ba       | Ra       | Ce       | Pm       | Yb       | Lu       |
| 16                 | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ |
| 50                 | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 79       | 36       |

**Таблица 4. Коэффициенты распределения лантаноидов в системе DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — декан**

| $C$ (Д2ЭГФК),<br>% | $K_d$    |          |         |         | $F_{Yb/Lu}$ |
|--------------------|----------|----------|---------|---------|-------------|
|                    | Ce       | Pm       | Yb      | Lu      |             |
| 4                  | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 299     | 116     | 2,58        |
| 8                  | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 57      | 21      | 2,71        |
| 16                 | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 14      | 3       | 4,66        |
| 24                 | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $\ll 1$ | $\ll 1$ | —           |
| 32                 | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $\ll 1$ | $\ll 1$ | —           |

В системе DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — гептанол коэффициенты распределения Yb и Lu с увеличением концентрации Д2ЭГФК уменьшаются (табл. 3). Видно, что фактор разделения этих элементов при концентрации Д2ЭГФК 50 % составляет  $\sim 2,2$ . По-видимому, при еще большей концентрации Д2ЭГФК  $K_d$  Yb и Lu станут еще меньше, а фактор разделения, возможно, возрастет.

**Таблица 5. Коэффициенты распределения лантаноидов в системе DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — дибутиловый эфир**

| C (Д2ЭГФК),<br>% | $K_d$    |          |         |         | $F_{Yb/Lu}$ |
|------------------|----------|----------|---------|---------|-------------|
|                  | Ce       | Pm       | Yb      | Lu      |             |
| 8                | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 519     | 216     | 2,40        |
| 10               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 349     | 188     | 1,86        |
| 12               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 233     | 117     | 1,99        |
| 14               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 134     | 54      | 2,48        |
| 16               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 60      | 23      | 2,61        |
| 24               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 25      | 9       | 2,77        |
| 32               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | 11      | 3       | 3,66        |
| 50               | $> 10^4$ | $> 10^4$ | $\ll 1$ | $\ll 1$ | —           |

Из табл. 4 и 5 видно, что коэффициенты распределения Ce и Pm превышают  $10^4$ , а коэффициенты распределения Yb и Lu имеют существенно меньшие значения и уменьшаются с увеличением концентрации Д2ЭГФК. Из этих данных следует, что, во-первых, в данных системах можно эффективно разделять легкие и тяжелые лантаноиды, и во-вторых, имеются условия, при которых можно разделить соседние Yb и Lu, фактор разделения которых достигает величины 4,66 ( $C_{Д2ЭГФК} = 16\%$ , табл. 4).

В табл. 6 приведены некоторые физико-химические характеристики применяемых нами органических растворителей. Если сравнить данные табл. 3–5, то можно заметить что коэффициенты распределения Yb и Lu увеличиваются

**Таблица 6. Некоторые свойства гептанола, декана и дибутилового эфира при 20 °С [14–17]**

| Органический растворитель | Диэлектрическая проницаемость | Вязкость, Н · с/м <sup>2</sup> | Пограничное натяжение, 10 <sup>-3</sup> Н/м |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| Гептанол                  | 11,1                          | 6,6                            | 7,7 *                                       |
| Декан                     | 1,956                         | 0,907                          | 51,24                                       |
| Дибутиловый эфир          | 3,083                         | 0,69                           | 30  |

\* Величина определена при 25 °С.

в ряду гептанол — дибутиловый эфир — декан, то есть с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя. В этом же ряду увеличиваются и факторы разделения этих элементов.

Нами были проведены эксперименты по хроматографическому разделению Yb и Lu на колонке, заполненной набухшим в воде катионитом DOWEX 50X8 при элюировании органическим раствором Д2ЭГФК. Как видно из табл. 3–6, наиболее подходящим растворителем для такого разделения представляется дибутиловый эфир. Для него характерны достаточно хорошие факторы разделения при умеренном значении пограничного натяжения на границе органическая фаза — вода и низкой вязкости. Дибутиловый эфир через такую колонку достаточно хорошо протекает при умеренном давлении, в то время как декан из-за высокого значения пограничного натяжения на границе органическая фаза — вода через колонку практически не протекает.

Однако удовлетворительного хроматографического разделения в этой системе получить не удалось. Очевидно, такая система характеризуется очень большим значением величины эквивалентной теоретической тарелки и пики получаются чрезвычайно широкими. По-видимому, это обусловлено очень медленной скоростью перехода ионов металлов между фазами. Из этого следует, что данные системы можно использовать для разделения элементов только в статических условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены коэффициенты распределения Sr, Ba, Ra между катионитом DOWEX 50X8 и смешанными растворами: HCl — гептанол, Д2ЭГФК — гептанол, Д2ЭГФК — гептанол — 0,3 М HCl, Д2ЭГФК — декан, Д2ЭГФК — дибутиловый эфир. В большинстве этих систем  $K_d$  имеют высокие значения ( $10^3$ – $10^4$ ), уменьшаются с уменьшением размера иона и увеличением концентрации Д2ЭГФК. При этом факторы разделения увеличиваются. Подобные системы, вероятно, могут быть использованы для разделения этих элементов.

Определены коэффициенты распределения Ce, Pm, Yb и Lu между катионитом DOWEX 50X8 и смешанными растворами: Д2ЭГФК — гептанол — 0,3 М HCl, Д2ЭГФК — гептанол, Д2ЭГФК — декан, Д2ЭГФК — дибутиловый эфир. Обнаружено, что в системе DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — гептанол — 0,3 М HCl изменение  $K_d$  все исследованных элементов в зависимости от концентрации экстрагента носит нерегулярный характер. Сделано предположение о причинах этого явления.

В системах DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — декан и DOWEX 50X8 — Д2ЭГФК — дибутиловый эфир  $K_d$  Ce и Pm при всех исследованных концентрациях экстрагента имеют величину больше  $10^4$ . Коэффициенты распределения Yb и Lu значительно меньше и уменьшаются с увеличением концен-



трации Д2ЭГФК. При этом наблюдается значительное увеличение фактора их разделения.

Приведенные в работе результаты можно использовать для группового разделения ЩЗЭ и лантаноидов в статических условиях (адсорбция–реэстракция) и в отдельных случаях проводить поэлементное разделение. По-видимому, подобные системы возможно применять для разделения элементов IV группы, таких как Ti, Zr, Hf, а также двух-, трехвалентных *p*-, *d*-элементов (Pb, Zn, Cd, Co, Ni, In, Bi и т.д.), при этом для двухвалентных из-за их большей подвижности возможна и хроматография. Для выбора подходящих рабочих условий необходимо провести соответствующие исследования по определению коэффициентов распределения этих элементов.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Даниловой и Я. Ю. Даниловой за помощь в проведении экспериментов.

Данная работа выполнена при поддержке российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ 10-03-93107 НЦНИЛ а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Стары И.* Экстракция хелатов. Пер. с англ. Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1966. 392 с.
2. *Браун Т., Герсони Г.* Экстракционная хроматография. М.: Мир, 1978. 632 с.
3. *Гельферих Ф.* Иониты (основы ионного обмена). М.: ИИЛ, 1962. 492 с.
4. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. В 2-х частях. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 280 с.
5. *Horwitz E. P., Bloomquist C. A. A.* Chemical Separations for Super-Heavy Element Searches in Irradiated Uranium Targets // *Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1975. V. 37, No 2. P. 425–434.
6. *Qureshi I. H., Mc. Clendon L. T., La Fleur P. D.* Extraction Studies of the Group IIIВ–VIIIВ Elements and the Lanthanides Utilizing Bis(2 ethyl hexyl) Orthophosphoric Acid // *Radiochim. Acta*. 1969. V. 12. P. 107.
7. *Kimura K.* Inorganic Extraction Studies on the System between Bis(2-ethyl hexyl)-orthophosphoric Acid and Hydrochloric Acid. Part II // *Bull. Chem. Soc., Japan*. 1961. V. 34. P. 63–68.
8. *Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. J. C.* Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin // *Anal. Chem.* 1965. V. 37, No. 1. P. 106–111.
9. *Nelson F., Murase T., Kraus K. A.* Ion Exchange Procedures. I. Cation Exchange in Concentrated HCl and HClO<sub>4</sub> Solutions // *J. Chromatogr.* 1964. V. 13. P. 503–535.
10. *Nelson F., Michelson D. C.* Ion Exchange Procedures. IX. Cation Exchange in HBr Solutions // *J. Chromatogr.* 1966. V. P. 414–441.
11. *Reus U., Westmeier W.* Catalog of Gamma Rays from Radioactive Decay // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1983. V. 29. P. 193–406.

12. *Лебедев Н.А.* Получение радиоактивных препаратов редкоземельных элементов и источников излучения для ядерно-спектроскопических исследований. Дис. . . . канд. хим. наук. Дубна, 1973. 156 с.
13. *Tsourko-Sitnikov V., Norseev Yu., Khalkin V.* Generator of Actinium-225 // J. Rad. Nucl. Chem. 1996. V. 205, No. 1. P. 75–83.
14. *Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е.* Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
15. *Щербаченко Л. А., Карнаков В. А., Марчук С. Д.* Определение дипольного момента в разбавленных растворах (метод Дебая): Методические рекомендации. Иркутск: ИГУ, 2005. 16 с.
16. Available:  
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+306>
17. Available: <http://cameochemicals.noaa.gov/chris/HTN.pdf>

Получено 24 октября 2012 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 12.11.2012.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,5. Уч.-изд. л. 0,63. Тираж 225 экз. Заказ № 57826.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)