

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

Włodzimierz HUBICKI, Izabela SOŁTYSIAK,
Bolesław BRANDEL

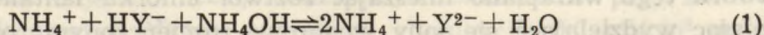
**Jonowymienny rozdział lantanowców ciężkich za pomocą kwasu
2-hydroksyfenoksyoctowego**

Ионообменное разделение тяжелых лантанидов при помощи
2-гидроксифеноксикислоты

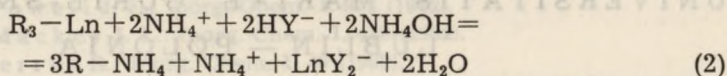
The Ion-Exchange Separation of Heavy Lanthanons by Means of
2-Hydroxyphenoxyacetic Acid

Kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy (o-HPA, H_2Y), jego połączenia z pierwiastkami ziem rzadkich oraz zastosowanie do jonowymiennego ich rozdzielania są przedmiotem wieloletnich badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS. Ze względu na niską rozpuszczalność kwasu oraz niektórych jego połączeń z pierwiastkami ziem rzadkich do rozdzielania mogą być stosowane roztwory o-HPA o stężeniu mniejszym od 0,06 M, buforowane w obszarze kwaśnym lub alkalicznym. Stosowano z powodzeniem 0,03—0,06 M roztwory o-HPA buforowane w obszarze kwaśnym octanu sodu (0,3 M) o pH 7,6—8,35 do rozdzielania pierwiastków podgrupy cerowej [1, 2, 4] oraz 0,03 M roztwory o-HPA buforowane w obszarze alkalicznym amoniakiem (0,03 M) do rozdzielania sumy pierwiastków ziem rzadkich otrzymanych z gadolinitu oraz rozdzielania najcięższych lantanowców [2, 4].

Jeśli stosuje się sól amonową o-HPA wobec NH_4OH

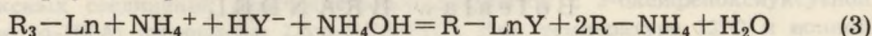


stężenie jonów amonowych jest wystarczające do buforowania i wiązania jonów wodorowych wydzielonych w reakcji:

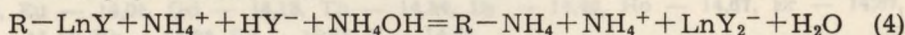


Z reakcji tej wynika, że stężenie amoniaku powinno być porównywalne ze stężeniem NH_4^+ , tj. bliskie C_0 , a pH eluentu powinno wynosić ok. 9. Rozdziały prowadzi się na formie wodorowej jonitu. Wyciek z kolumny zawiera wolny kwas 2-fenoksyhydroksooctowy o stężeniu C_0 , który może być — po doprowadzeniu amoniakiem do odpowiedniego pH — ponownie zwracany do obiegu. Schemat rozdzielania metodą rugowania może być przedstawiony w następujący sposób:

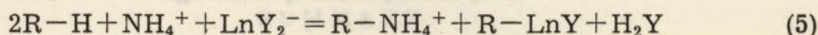
1. Sorpcja kompleksonu:



2. Desorpcja lantanowca:



3. Sorpcja lantanowca i regeneracja kompleksonu na kationicie w formie wodorowej:



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Wyznaczanie współczynników separacji sąsiednich lantanowców

Współczynniki separacji par jonów Ho—Dy i Er—Ho wyznaczono metodą analizy czołowej [5]. Kolumnkę szklaną o wymiarach: $l=20$ cm, $\phi=1,3$ cm z dnem ze szkła porowatego napełniono Zerolitem 225 $\times$ 8 o rozmiarach ziarna 0,125 mm (4 g suchego jonitu w formie wodorowej=11 ml jonitu wilgotnego). Przez kolumnę przepuszczano roztwór kompleksu dwóch lantanowców o stosunku wzajemnym 1:1 (całkowite stężenie=0,01 M) i stosunku sumy moli lantanowców do H_2Y równym 1:2.

Roztwór o pH 7,5 przyrządzono w sposób następujący: odpowiednią odważkę tlenku lantanowca rozpuszczono w 2 N kwasie solnym, nadmiar kwasu usunięto przez dwukrotne odparowanie. Odważkę kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego otrzymanego i oczyszczonego wg [2, 3] rozpuszczono w wodzie z dodatkiem amoniaku, uzyskując roztwór o $pH \approx 7$. Do roztworu tego wkraplało mieszając roztwór chlorku lantanowca, zobojętniając wydzielające się jony wodorowe rozcieńczonym roztworem amoniaku. Po doprowadzeniu do pH 7,5 roztwór kompleksu przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą do kreski. Po 24 godz. skorygowano

pH roztworu. Z tak przygotowanych roztworów sporządzono — przez odmierzenie jednakowych objętości — mieszaniny Ho-Dy i Er—Ho i pozostawiono na dalsze 12 godz.

Wyciekający z kolumny roztwór zbierano w dwóch frakcjach: pierwsza — zawierała roztwór do momentu pojawienia się w wycieku lantanowca o niższym współczynniku podziału, druga — zawierała wyciek do momentu, w którym skład jego był identyczny ze składem roztworu wyjściowego. Kolumnę przemywano następnie alkalicznym roztworem EDTA w celu ilościowego usunięcia lantanowców zatrzymanych przez jonit.

Frakcje zbierane były w kolbach miarowych o objętości większej niż zebrany eluat. Objętość frakcji określano przez dopełnienie do kreski wodą destylowaną dodawaną z biurety i odjęcie od ilości cieczy określonej standardową objętością kolby ilości dodanej wody. Masę lantanowców zatrzymanych na żywicy i znajdujących się w wycieku oznaczono wagowo przez wytrącenie szczawianów i wyprażenie ich do tlenków. Zawartość poszczególnych pierwiastków oznaczono spektrofotometrycznie. Współczynnik separacji wyliczano ze wzoru:

$$K_{A/B} = \alpha = \frac{V \cdot C_0 - 2Q_B}{V \cdot C_0 - 2Q_A}$$

gdzie: V — objętość przepuszczonego przez kolumnę roztworu, C_0 — stężenie roztworu wyjściowego, Q_B i Q_A — ilości składników A i B w wycieku. Otrzymano następujące wartości $K_{A/B}$:

$$K_{Er/Ho} = 1,47$$

$$K_{Ho/Dy} = 1,32$$

2. Rozdzielanie mieszanin lantanowców ciężkich metodą rugowania za pomocą roztworów o-HPA buforowanych amoniakiem

Wykonano serię rozdzielów chromatograficznych mieszanin lantanowców ciężkich za pomocą 0,02 M roztworów o-HPA buforowanych w obszarze alkalicznym 0,02 M roztworem amoniaku. Rozdziały prowadzono na kationicie polistyrenosulfonowym Zerolit 225×8 o średnicy ziarna 0,125—0,250 mm. Skład mieszaniny wyjściowej lantanowców był uwarunkowany składem otrzymanego uprzednio koncentratu. W każdym następnym rozdziale zmniejszano liczbę rozdzielanych składników przy zachowaniu stałej liniowej prędkości przepływu eluentu $F=0,3$ ml/cm²·min i stałym obciążeniu kolumny. Do rozdzielania służyły kolumny szklane, zamknięte u dołu płytkami ze szkła porowatego.

Fracje o objętości $V_f=188$ ml były zbierane za pomocą automatycznego kolektora elektryczno-mechanicznego z wmontowanym pływakowym regulatorem prędkości przepływu, pozwalającym na regulację w granicach 10% prędkości ustalonej. Całkowitą zawartość (sumę) lantanowców w poszczególnych frakcjach wycieku znajdowano przez wytrącenie szczawianów w środowisku kwaśnym i wyprażenie ich do tlenków. Skład ilościowy oznaczano spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru rejestrującego Unicam SP-700. Spektrofotometrycznie oznaczano Dy^{3+} , Ho^{3+} i Er^{3+} przy długościach fali dla $Dy^{3+}-\lambda=910$ nm; $Ho^{3+}-536,5$ nm i $Er-523,5$ nm. Zawartość $Yb+Tm$ i Tb obliczano z różnicy.

Przygotowanie eluentu: Odważoną ilość kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego rozpuszczono w niewielkiej ilości gorącej wody, roztwór przeniesiono ilościowo do zbiornika z wodą destylowaną, a następnie dodawano określoną ilość 1 M roztworu amoniaku (2 mole amoniaku na 1 mol H_2Y) i uzupełniano wodą destylowaną do odpowiedniej objętości. Silnie alkaliczne roztwory o-HPA są wrażliwe na utlenianie, dlatego wszystkie roztwory przygotowano na wodzie destylowanej, z której usuwano tlen za pomocą przepuszczania gazowego azotu. Zbiornik z roztworem był zabezpieczony przed dostępem tlenu powietrza za pomocą balonu napełnionego azotem. Ciśnienie azotu dawało ten dodatkowy efekt, że zmniejszało różnice w prędkości przepływu przy ubytku roztworu w zbiorniku zasilającym.

2.1. Rozdział koncentratu lantanowców ciężkich: 35 g tlenków o składzie: 61,41% Dy_2O_3 , 11,11% Ho_2O_3 , 20,03% Er_2O_3 , 7,45% $Yb_2O_3+Tm_2O_3+Tb_4O_7$.

Kolumny o średnicy $\phi=4$ cm, I — 22 cm jonitu w formie Ln^{3+} , II — 81,5 cm jonitu (1 cm $NH_4^++80,5$ cm H^+). Ponieważ stwierdzono, że przy przejściu kompleksu lantanowców z o-HPA na drugą kolumnę w formie wodorowej następuje wytrącenie trudno rozpuszczalnego osadu, spowodowane spadkiem pH w martwej przestrzeni kolumny wskutek dyfuzji wydzielających się jonów wodorowych, wierzchołek drugiej kolumny obciążony został 1 cm warstwą jonów amonowych.

Objętość roztworu do przebicia: $V_0=46590$ ml.

Objętość roztworu zawierającego lantanowce: $V_1=21620$ ml.

Całkowita objętość roztworu: $V=68210$ ml.

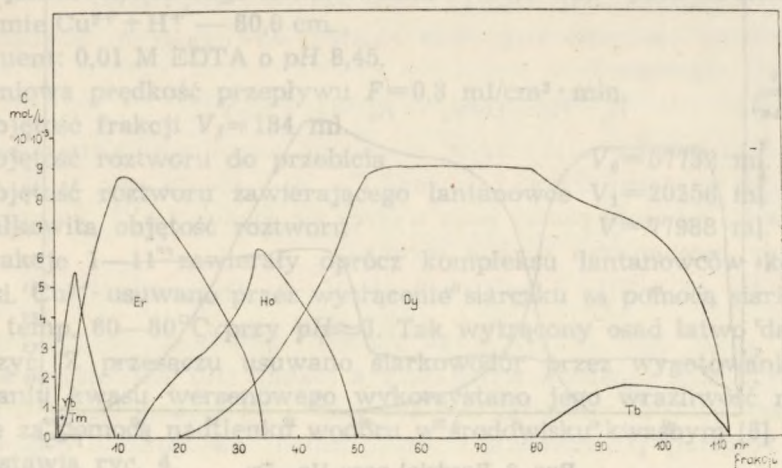
Wyniki rozdziału przedstawia ryc. 1.

2.2 Rozdział mieszaniny $Er+Ho+Dy$: 11 g tlenków o składzie: 29,38% Er_2O_3 , 45,84% Ho_2O_3 , 24,78% Dy_2O_3 .

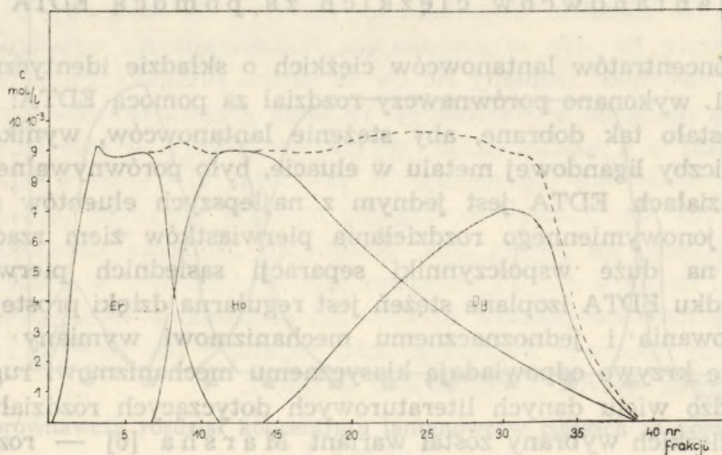
Kolumny o średnicy $\phi=2,5$ cm; I — 17,0 cm jonitu w formie Ln^{3+} ; II — 64,5 cm jonitu (1,5 cm Ln^{3+} , 63 cm H^+). Na wierzchołku drugiej kolumny 1,5 cm warstwa jonitu, zawierającego lantanowce o tym samym składzie.

$V_0 = 15530 \text{ ml},$
 $V_1 = 7332 \text{ ml},$
 $V = 22862 \text{ ml},$

Wyniki rozdzielania przedstawia ryc. 2.



Ryc. 1. Rozdział koncentratu lantanowców ciężkich



Ryc. 2. Rozdział Er—Ho—Dy

2.3. Rozdział mieszaniny Ho+Dy: 10,5 g tlenków o składzie: 40% Ho_2O_3 , 60% Dy_2O_3 .

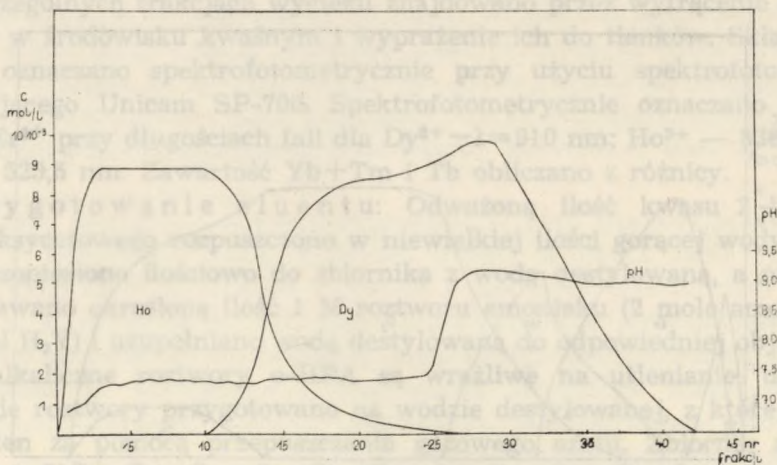
Kolumny o średnicy $\Phi = 2,5 \text{ cm}$, I — 15,5 cm jonitu w formie Ln^{3+} ; II — 61,5 cm jonitu (2 cm Ln^{3+} + 59,5 cm H^+).

$$V_0 = 14850 \text{ ml},$$

$$V_1 = 7708 \text{ ml},$$

$$V = 22558 \text{ ml}.$$

Wyniki rozdziału przedstawia ryc. 3.



Ryc. 3. Rozdział pary Ho—Dy

3. Porównawczy rozdział koncentratu lantanowców ciężkich za pomocą EDTA

Dla koncentratów lantanowców ciężkich o składzie identycznym jak w pkt. 2.1. wykonano porównawczy rozdział za pomocą EDTA. Stężenie EDTA zostało tak dobrane, aby stężenie lantanowców, wynikające ze średniej liczby ligandowej metalu w eluacie, było porównywalne w obydwu rozdzielach. EDTA jest jednym z najlepszych eluentów stosowanych do jonowymiennego rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich ze względu na duże współczynniki separacji sąsiednich pierwiastków. W przypadku EDTA izoplana stężeń jest regularna dzięki prostej reakcji kompleksowania i jednoznacznemu mechanizmowi wymiany jonowej. Otrzymane krzywe odpowiadają klasycznemu mechanizmowi rugowania.

Z bardzo wielu danych literaturowych dotyczących rozdzielania lantanowców ciężkich wybrany został wariant Marsha [6] — rozdział na żywicy w formie miedziowo-wodorowej. Przy tak niskim stężeniu EDTA (0,01 M) nie zachodziła wprawdzie obawa wytrącenia trudno rozpuszczalnego kompleksu miedzi $\text{Cu}[\text{CuV}]$, lecz obniżenie pH na czole rozdzielu ułatwić miało rozdział najcięższych lantanowców. Aby uniknąć mechanicznego mieszania jonitu w formie Cu^{2+} i H^+ , kolumnę obsadzono roztworem o składzie podanym przez Brunisholza [7], a mianowicie 0,4 N $\text{CuSO}_4 + 1,3 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4$.

32 g tlenków o składzie: 61,41% Dy_2O_3 , 11,11% Ho_2O_3 , 20,03% Er_2O_3 , 7,45% $Yb_2O_3 + Tm_2O_3 + Tb_4O_7$.

Kolumny o średnicy $\phi = 4$ cm.

Kationit: Zerolit 225 $\times$ 8, rozmiar ziarna 0,125—0,250 mm; wysokość złoża jonitu obsadzonego lantanowcami — 21,5 cm; wysokość złoża jonitu w formie $Cu^{2+} + H^+$ — 80,0 cm.

Eluent: 0,01 M EDTA o pH 8,45.

Liniowa prędkość przepływu $F = 0,3$ ml/cm² · min.

Objętość frakcji $V_f = 184$ ml.

Objętość roztworu do przebicia

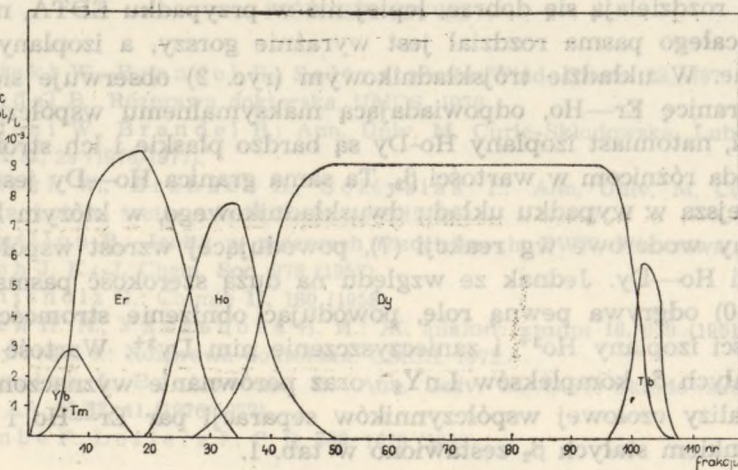
$V_0 = 57732$ ml.

Objętość roztworu zawierającego lantanowce $V_1 = 20256$ ml.

Całkowita objętość roztworu

$V = 77988$ ml.

Frakcje 1—11 zawierały oprócz kompleksu lantanowców kompleks miedzi. Cu^{2+} usuwano przez wytrącenie siarczku za pomocą siarkowodoru w temp. 60—80°C przy $pH \approx 3$. Tak wytrącony osad łatwo dawał się odsączyć. Z przesączu usuwano siarkowodor przez wygotowanie. Przy usuwaniu kwasu wersenowego wykorzystano jego wrażliwość na utlenianie za pomocą nadtlenu wodoru w środowisku kwaśnym [8]. Wyniki przedstawia ryc. 4.



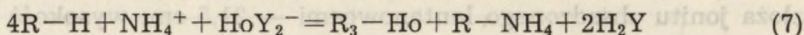
Ryc. 4. Porównawczy rozdział koncentratu lantanowców ciężkich za pomocą EDTA

OMÓWIENIE WYNIKÓW

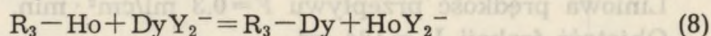
Wykonane rozdziały jonowymiennie lantanowców ciężkich za pomocą soli amonowej o-HPA, buforowanej w obszarze alkalicznym, potwierdzają złożony mechanizm procesu wymiany. Kolejne rozdziały, w których zmniejszano liczbę składników, wykazują, że wzdłuż eluowanego pasma

następuje niekorzystna zmiana współczynników separacji spowodowana zmianą mechanizmu wymiany jonowej.

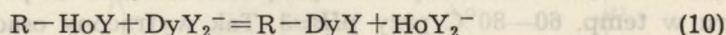
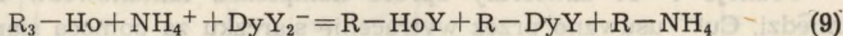
Jeżeli kolumna jest w formie wodorowej, na czole pasma następuje rugowanie protonów na jony trójwartościowych lantanowców, np.:



Jony Ho^{3+} są następnie rugowane eluatem zawierającym skompleksowany Dy^{3+} wg reakcji:



charakteryzującej się najwyższym możliwym współczynnikiem separacji, co prowadzi do ostrej krzywej izoplany C_{Dy} vs V eluatu (ryc. 3). W miarę oddalania się od czoła pasma jonit wysycza się jonami LnY^+ , co prowadzi do zmiany mechanizmu reakcji wymiany:



Współczynnik separacji wynikający z reakcji (10) jest niższy, co powoduje zmniejszenie stromości izoplany Ho^{3+} i jej większy zasięg w Dy^{3+} . Kolejne rozdziały potwierdzają hipotezę zmiany mechanizmu rugowania: w rozdziale wieloskładnikowym przedstawionym na ryc. 1 najcięższe lantanowce rozdzielają się dobrze, lepiej niż w przypadku EDTA, natomiast wzdłuż całego pasma rozdział jest wyraźnie gorszy, a izoplany są nieregularne. W układzie trójskładnikowym (ryc. 2) obserwuje się bardzo dobrą granicę $Er-Ho$, odpowiadającą maksymalnemu współczynnikowi separacji, natomiast izoplany $Ho-Dy$ są bardzo płaskie i ich stromość nie odpowiada różnicom w wartości β_2 . Ta sama granica $Ho-Dy$ jest o wiele wyraźniejsza w wypadku układu dwuskładnikowego, w którym Ho^{3+} ruguje jony wodorowe wg reakcji (7), powodującej wzrost współczynnika separacji $Ho-Dy$. Jednak ze względu na dużą szerokość pasma Ho reakcja (10) odgrywa pewną rolę, powodując obniżenie stromości końcowej części izoplany Ho^{3+} i zanieczyszczenie nim Dy^{3+} . Wartość logarytmów stałych β_2 kompleksów LnY_2^- oraz porównanie wyznaczonych metodą analizy czołowej współczynników separacji par $Er-Ho$ i $Ho-Dy$ ze stosunkiem stałych β_2 zestawiono w tab. 1.

Tabela 1

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\beta_2[9, 10]$	14,34	14,48	14,67	14,87	15,14	15,36	15,48
β_2''/β_2'		1,39	1,55	1,58	1,87	1,66	1,32
$\alpha(Ln_2/Ln_1)$			1,32	1,47			

WNIOSKI

Duża trwałość kationowych kompleksów lantanowców z o-HPA i ich sorpcja na jonicie powoduje obniżenie wartości współczynnika separacji wpływające niekorzystnie na efektywność rozdziału. Można temu zapobiec prowadząc proces separacji techniką Trombe-Loriersa [11], tj. przenosząc eluat na kolumnę w formie wodorowej w momencie pojawienia się granicy między dwoma kolejnymi lantanowcami. Taka technika pozwala na efektywną separację, szczególnie lantanowców najcięższych, górując nad rugowaniem za pomocą EDTA. Rugowanie za pomocą EDTA wymaga stosowania skomplikowanej preparatyki kolumny rozwijającej, usuwania jonu-spowalnicza z eluatu, a do regeneracji EDTA potrzebna jest oddzielna obróbka chemiczna roztworu.

W przypadku użycia o-HPA efektywność rozdziału najcięższych lantanowców oraz Er, Ho i Dy jest dobra, a samoczynna regeneracja kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego pozwala na zamknięty jego obieg. Łatwość regeneracji o-HPA sprawia, że separacje lantanowców przy jego użyciu są proste i ekonomiczne.

PIŚMIENNICTWO

1. Hubicki W., Brandel B., Sołtysiak I.: Wiad. Chem. **23**, 497 (1969).
2. Brandel B.: Rozprawa doktorska. UMCS. 1970.
3. Hubicki W., Brandel B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **31/32**, 23 (1976/1977).
4. Hubicki W., Brandel B., Sołtysiak I.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **31/32**, 31 (1976/1977).
5. Trémillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. PWN, Warszawa 1970.
6. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. 978 (1957).
7. Brunisholz G.: Chimie **12**, 180 (1958).
8. Палей П. Н., Удальцова Н. И.: Ж. аналит. химии **16**, 649 (1961).
9. Sołtysiak I.: Rozprawa doktorska. UMCS. 1972.
10. Sołtysiak I., Borkowski B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **31/32**, 41 (1976/1977).
11. Trombe F., Loriers J.: C. R. **236**, 1670 (1953).

РЕЗЮМЕ

Методом фронтального анализа определялись коэффициенты сепарации пар Ho—Dy и Er—Ho в присутствии о-HPA. Они равняются: $\alpha_{Dy}^{Ho} = 1,32$ и $\alpha_{Ho}^{Er} = 1,47$.

При помощи растворов о-HPA, буферированных аммиаком, на катионите Zerolit 225X8 проведены ионообменные разделения смесей тяжелых лантанидов разного состава.

