

CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-阴离子 交换树脂分离希土元素

陈耀中 谈炳美 林漳基

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文研究了CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-阴离子交换树脂体系分离La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu及Gd。通过静态平衡实验与动态柱实验, 初步摸索了分离相邻希土元素的条件, 达到相邻希土元素之间较好地分离。

关键词 CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-阴离子交换树脂体系, 轻希土元素, 分离因子。

一、序 言

用离子交换法提取分离希土元素目前仍然是制备高纯单一希土元素有效的生产手段。

以前的许多离子交换分离希土的研究工作多数集中于使用阳离子交换树脂, 淋洗剂是 α -HIBA^[1], EDTA^[2], NH₄Ac^[3]和2-HIBA^[4]等。阴离子交换的淋洗剂有EDTA^[5], CH₃OH-HNO₃^[6]和LiNO₃^[7]等。这些分离体系的分离因子比较低, 选择性比较差。

本文作者曾研究了CH₃OH-HNO₃^[8-9], CH₃OH-NH₄NO₃-HNO₃-DTPA^[10]和CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA^[11]为淋洗剂的阴离子交换树脂体系分离Am, Cm和Cf。Am和Cm的分离因子分别为2.3, 3.5—3.7和5。今将CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-阴离子交换树脂体系引入分离La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu及Gd八个轻希土元素, 使难以分离的几个轻希土元素得到较高的分离因子。

二、实 验

1. 树脂与试剂 选择性实验(静态平衡实验)用粒度较大的204×4树脂(50—70 μ , 球形)。动态柱实验用粒子较小的264大孔树脂(20—40 μ)。上述树脂由北京铀矿选冶研究所提供。CH₃OH, HNO₃, LiNO₃均为分析纯试剂, DTPA为化学纯试剂。

2. 放射性核素 ¹⁵³Gd, ^{152, 154}Eu, ¹⁵³Sm, ¹⁴⁷Pm, ¹⁴⁷Nd, ¹⁴³Pr, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁰La均由本院同位素所提供, 经 γ 谱仪鉴定纯度合格后使用。

3. 测量仪器 参见文献[10]。高压离子交换柱内径2mm, 柱高242mm。

1986年8月26日收到。

三、结果与讨论

1. K_d 与原子序数的关系 图1表明在淋洗剂为70% CH_3OH -2.0 mol/l LiNO_3 -0.015 mol/l HNO_3 - 1.0×10^{-3} mol/l DTPA或者80% CH_3OH -2.0 mol/l LiNO_3 -0.020 mol/l HNO_3 - 1.0×10^{-3} mol/l DTPA时三价稀土元素在阴离子树脂上的 K_d 随原子序数的增加而明显下降,即 K_d 随着 Z/r 离子势的增加而明显降低,因而此体系适用于稀土元素的分离。

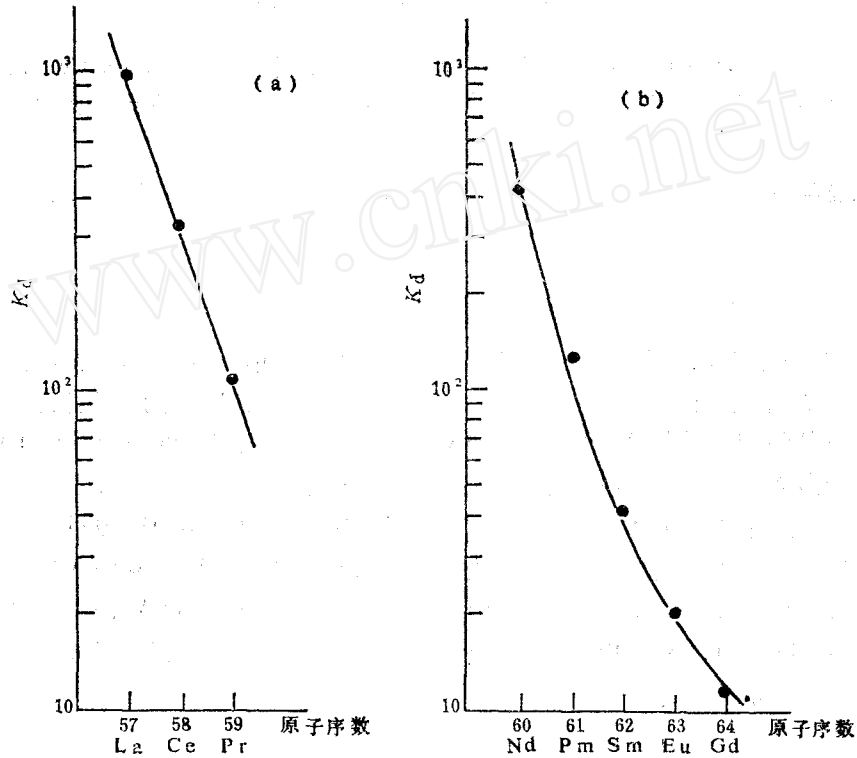


图1 三价稀土元素的 K_d 与原子序数的关系

(a) $\text{CH}_3\text{OH}\%$ (体积)=70;

$[\text{LiNO}_3]=2.0\text{mol/l}$;

$[\text{HNO}_3]=0.015\text{mol/l}$;

$[\text{DTPA}]=1.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$;

$T=30^\circ\text{C}$ 。

(b) $\text{CH}_3\text{OH}\%$ (体积)=80;

$[\text{LiNO}_3]=2.0\text{mol/l}$;

$[\text{HNO}_3]=0.020\text{mol/l}$;

$[\text{DTPA}]=1.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$;

$T=30^\circ\text{C}$ 。

2. K_d 与 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ (体积)的关系 图2和图3表明稀土元素的 K_d 线性地随 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ 的增加而增加,提高 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ 可增强树脂对稀土的吸附性能,这可作为色层柱的吸附条件,降低 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ 可用于淋洗分离条件。

由于 CH_3OH 的引入改变了溶液对金属离子的水合作用的性质,亦改变了金属离子的成络作用,致使难以分离的稀土变得容易分离,提高了吸附的选择性。

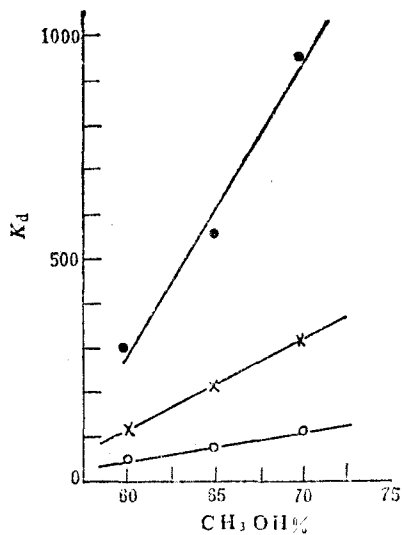


图2 K_d 与 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ (体积) 的关系
 $[\text{LiNO}_3]=2.0\text{mol/l}$; $[\text{HNO}_3]=0.015\text{mol/l}$;
 $[\text{DTPA}]=1.0\times 10^{-3}\text{mol/l}$; $T=30^\circ\text{C}$ 。
 ●—La; ×—Ce; ○—Pr。

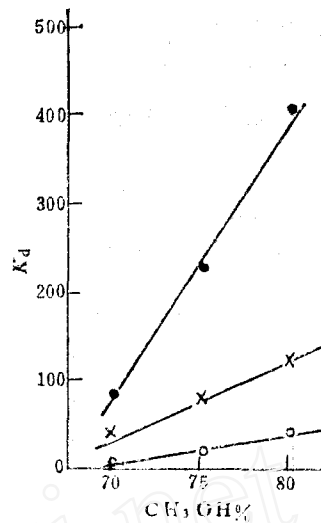


图3 K_d 与 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ (体积) 的关系
 $[\text{LiNO}_3]=2.0\text{mol/l}$; $[\text{HNO}_3]=0.020\text{mol/l}$;
 $[\text{DTPA}]=1.0\times 10^{-3}\text{mol/l}$; $T=30^\circ\text{C}$ 。
 ●—Nd; ×—Pm; ○—Sm。

3. K_d 与 $[\text{HNO}_3]$ 的关系 图4、图5表明稀土元素的分配系数线性地随 $[\text{HNO}_3]$ 增大而增加。

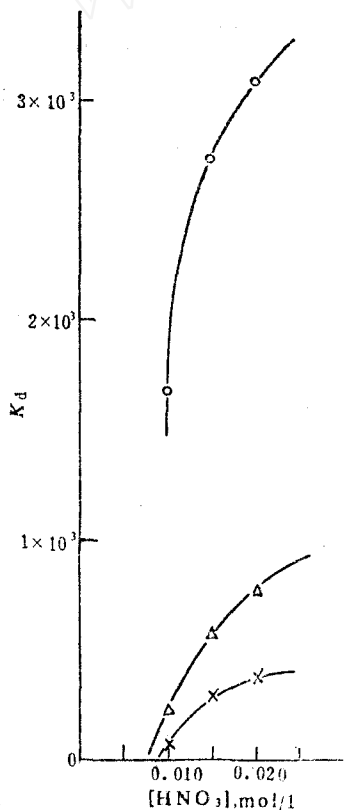


图4 K_d 与 $[\text{HNO}_3]$ 的关系
 $\text{CH}_3\text{OH}\%=75$; $[\text{LiNO}_3]=2.0\text{mol/l}$;
 $[\text{DTPA}]=1.0\times 10^{-3}\text{mol/l}$; $T=30^\circ\text{C}$ 。
 ○—La; ▲—Ce; ×—Pr。

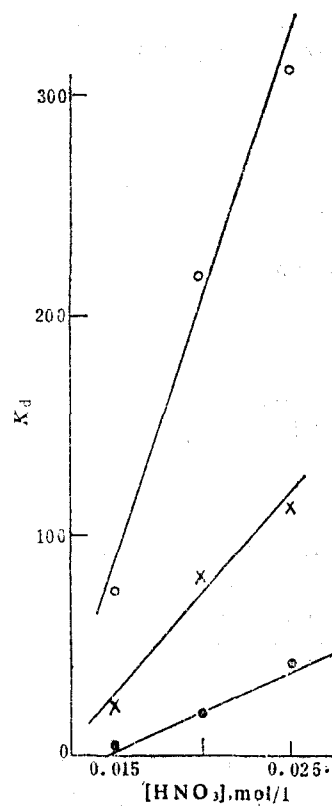


图5 K_d 与 $[\text{HNO}_3]$ 的关系
 $\text{CH}_3\text{OH}\%=75$; $[\text{LiNO}_3]=2.0\text{mol/l}$;
 $[\text{DTPA}]=1.0\times 10^{-3}\text{mol/l}$; $T=30^\circ\text{C}$ 。
 ●—Sm; ×—Pm; ○—Nd。

固定[DTPA], 改变[HNO₃], 实质上是改变[DTPA⁵⁻]. 由于DTPA⁵⁻对轻稀土的络合稳定性差别较大^[12], 所以本文首先研究此体系对八个轻稀土元素间的分离.

4. 相邻稀土元素的分离因子 β

采用静态平衡实验测定分离因子. 表1表明除个别点外, 表1 相邻稀土元素的 β 值
[LiNO₃]=2.0mol/l; [DTPA]=1.0×10⁻³mol/l.

CH ₃ OH%(体积)	[HNO ₃], mol/l	分离的元素对	β	CH ₃ OH%(体积)	[HNO ₃], mol/l	分离的元素对	β
80	0.020	Gd-Eu	1.7	70	0.020	Pm-Nd	2.7
80	0.015	Sm-Pm	5.7	75	0.010	Pr-Ce	4.3
80	0.020	Sm-Pm	3.0	75	0.020	Pr-Ce	2.1
75	0.015	Sm-Pm	6.4	75	0.010	Ce-La	7.9
75	0.020	Sm-Pm	4.4	75	0.015	Ce-La	4.7
75	0.025	Sm-Pm	2.8	75	0.020	Ce-La	3.5
75	0.015	Pm-Nd	3.4	70	0.015	Ce-La	3.0
75	0.020	Pm-Nd	2.7	65	0.015	Ce-La	2.6
70	0.020	Sm-Pm	4.5	60	0.015	Ce-La	2.5
70	0.030	Sm-Pm	1.5				

提高CH₃OH%, 降低[HNO₃], 可以增加 β 值. 此体系采用了强化手段, CH₃OH的引入使得稀土元素在硝酸或硝酸盐中很弱的吸附性变强, 对相邻稀土元素来说, NO₃对较轻稀土的络合能力比较重稀土大, 但DTPA⁵⁻对较重稀土的络合能力比较轻稀土大, 即利用二种络合剂在络合能力上的正序与倒序作用产生互相补充的作用, 使相邻稀土元素在阴离子交换树脂上的吸附产生更大的差异, 尤其使轻稀土组元素之间的区别明显加大, 从而提高了 β 值.

5. 柱分离实验 根据静态平衡实验结果选择了适当的淋洗剂进行柱分离实验. 因为提高CH₃OH%, 降低[HNO₃], 可以增加 β , 所以柱分离实验既考虑到 β , 又考虑到合适大小的K_d, β 要大, 且K_d又不宜过大.

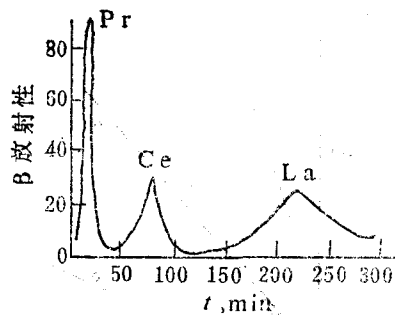


图6 La-Ce-Pr分离图

淋洗剂: 65%(体积)CH₃OH-2.0mol/l LiNO₃-
0.01mol/l HNO₃-1.0×10⁻³mol/l DTPA,
T=30℃; β (La/Ce)=2.8, β (Ce/Pr)=5.1.

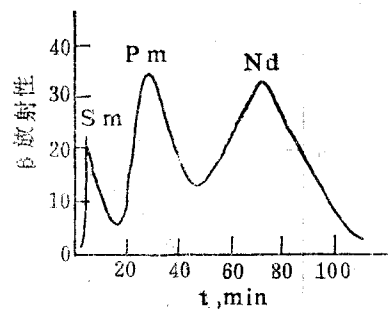


图7 Sm-Pm-Nd分离图

淋洗剂: 70%(体积)CH₃OH-2.0mol/l LiNO₃-
0.019mol/l HNO₃-1.0×10⁻³mol/l DTPA,
T=30℃; β (Pm/Sm)=6.6, β (Nd/Pm)=2.6.

动态分离实验证实该体系用于相邻稀土的分离是可行的, 并且达到较高的分离因子, 结果示于图6、图7. 但从动力学的角度来看, 结果还不甚满意, 有待于进一步地研究及改善.

表2为一组推荐的相邻稀土元素的分离条件及结果,所选用的静态与动态的实验条件尽管稍有区别,但其 β 值仍很接近。

表2 相邻稀土元素的分离因子

元素分离对	由静态实验求得			由动态实验求得		
	CH ₃ OH%(体积)	[HNO ₃], mol/l	β	CH ₃ OH%(体积)	[HNO ₃], mol/l	β
Gd-Eu	80	0.020	1.7	80	0.020	1.5
Sm-Pm	75	0.015	6.4	80	0.014	5.8
Pm-Nd	75	0.020	2.7	70	0.017	3.1
Pm-Nd				70	0.019	2.6
Ce-La	65	0.015	2.6	65	0.010	2.8

6. 与文献上的稀土元素分离方法相比较 表3列举了各体系稀土元素的 β ,说明在CH₃OH体系中引入正序与倒序两种络合剂所获得的 β 比在水溶液中使用单一络合剂的 β 大。

表3 比较不同体系分离相邻稀土元素的 β

元素分离对	α -HIBA CIX* [11]	2-THIBA CIX* [4]	Citrate- CIX [7]	Lactate- CIX [7]	Glycolic acid -CIX [7]	EDTA- AIX** [15]	LiNO ₃ - AIX [7]	CH ₃ OH-HNO ₃ -AIX [6]	CH ₃ OH-LiNO ₃ - HNO ₃ -DTPA- AIX
Ce-La	2.04	2.20		1.82	1.95	2.92	1.71	1.82	2.8
Pr-Ce	1.60	2.23	1.69	1.73	2.20	1.49	1.40	1.73	5.1
Nd-Pr	1.58	1.54	1.19	1.36	1.37	1.34	1.67	1.36	
Pm-Nd	1.61	2.60	1.09	1.33	1.83	1.27	1.50	1.33	4.1
Sm-Pm	1.82	1.79	1.39	1.32	1.33	1.15	1.33	1.32	6.6
Eu-Sm	1.61	1.72	1.18	1.28	1.08	1.11	1.50	1.27	
Gd-Eu	1.40	1.30	1.12	1.22		0.60		1.22	1.5

* CIX表示阳离子交换树脂; ** AIX表示阴离子交换树脂; 部分文献数据经过换算,再列表便于比较。

四、结 论

CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-阴离子交换树脂体系由于在CH₃OH介质中引入两种络合剂,因而增强了相邻稀土元素在阴离子交换树脂上吸附的差异性,强化了稀土元素彼此间的分离,取得较高的分离因子。本法与文献上的离子交换树脂分离稀土的方法相比,分离因子得到一定的提高。

致谢 朱荣宝、纪力强同志安装及调试了流线监测器,陆显尧等同志合成了细粒树脂,作者在此谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] Choppin, G.R. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 153(1956).
- [2] Fritz, I.S. et al., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 509(1958).
- [3] 吴式育等, 稀土, **1**, 36(1984).
- [4] 秦光荣, 国外稀有金属, **4**, 56(1980).
- [5] Jerzy, M. et al., *J. Chromatogr.*, **7**, 98(1962).
- [6] Бочкарев, В.А. и др., *Радиохимия*, **7**(4), 461(1965).
- [7] JIRI' Stary, *Talanta Review*, **13**, 421(1966).
- [8] 陈耀中等, 核化学与放射化学, **3**(2), 117(1981).
- [9] 陈耀中等, 核化学与放射化学, **4**(3), 177(1982).
- [10] 吴克明等, 核化学与放射化学, **6**(3), 143(1984).
- [11] 陈耀中等, 核化学与放射化学, **7**(1), 52(1985).
- [12] Perrin, D.D., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part B Organic Ligands*, Pergamon Press, Oxford, 1979, p.998.

**THE SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS
IN THE SYSTEM OF CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-
ANION EXCHANGE RESIN**

CHEN YAOZHONG TAN BINGMEI LIN ZHANGJI

(*Institute of Atomic Energy, P.O.Box 275, Beijing*)

ABSTRACT

In this paper the separation of La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, and Gd from its neighbouring rare earth element using the system of CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA anion exchange resin is studied. Better separation factors than those previously published are obtained.

Key words System CH₃OH-LiNO₃-HNO₃-DTPA-Anion exchange resin, Light rare earth elements, Separation factor,