

简 报

HEHEHP-煤油溶液淋洗的阴离子交换色层法 分离稀土元素的研究

钱浩庆 吴永慧 张明志 王祥云 刘元方

(北京大学技术物理系)

关键词 萃取, 离子交换, HEHEHP, ^{170}Tm , $^{152, 154}\text{Eu}$, ^{147}Pm , ^{141}Ce .

引 言

用与水不相混溶的有机萃取剂作淋洗剂的离子交换色层法提出于1975年^[1]。1979年杨伯和等人^[2]用三脂肪胺硫酸盐的煤油溶液从吸附有铀的阴离子交换树脂上洗脱出高纯度的铀。1980年何寿椿等人^[3]用四苯硼钠的甲基异丁基酮等的溶液作淋洗剂在阳离子交换树脂柱上实现了Rb和Cs的分离。与此同时, 江林根等人^[4]用HDEHP的煤油溶液作淋洗剂, 在阳离子交换树脂柱上分离了Tm, Eu和Pm。萃取剂淋洗的离子交换色层法原则上综合了柱式离子交换和多级溶剂萃取的优点, 可能有利于提高分离效率。本文在上述工作的基础上, 进行了用(2-乙基己基)-磷酸-(2-乙基己基)-酯(简称HEHEHP, 国产代号P₅₀₇)的煤油溶液作淋洗剂, 在阴离子交换树脂柱上分离 ^{170}Tm 、 $^{152, 154}\text{Eu}$ 、 ^{147}Pm 和 ^{141}Ce 的试验, 研究了对树脂进行预处理的溶液的酸度, 硝酸根浓度等因素对分离效果的影响, 并对涉及的机理作了初步探讨。

实 验 部 分

1. 试剂和仪器 阴离子交换树脂: 三甲乙醇胺型(仿Dowex 2), 交联度8%, 上海有机化学研究所产品。HEHEHP: 上海有机化学研究所产品, 使用前用铜盐结晶法纯化。煤油: 市售溶剂煤油用硫酸(A.R.)洗涤三次, 然后用蒸馏水洗至中性。硝酸锂(C.P.), 硝酸(A.R.)等均为北京化工厂产品。

$^{170}\text{Tm}_2\text{O}_3$, $^{141}\text{CeO}_2$, $^{152, 154}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 均为原子能研究所产品, $^{147}\text{Pm}_2\text{O}_3$ 为英国Amersham公司产品, 使用前均转为三价硝酸盐。

G-M计数器, 408自动定标器, FH-1120单道 γ 谱仪(接记录仪)。

1982年6月4日收到。

2. 实验方法

(1) 分离实验 阴离子交换树脂按一般方法处理, 转成 NO_3^- 型, 装入内径为 4.5mm、柱高约 100mm 的交换柱。用 1.6M LiNO_3 -0.015M HNO_3 溶液淋洗树脂柱, 再用碘化煤油将柱内溶液顶出, 然后将 0.1—0.2ml 含有待分离稀土元素的 1.6M LiNO_3 -0.015M HNO_3 溶液加于树脂柱顶端, 再用碘化煤油洗交换柱。经测量, 流出液中没有放射性, 说明吸附是完全的。最后用一定浓度的 HEHEHP-煤油溶液淋洗, 流速控制在每滴 30 秒左右。洗出液收集于垫有滤纸的不锈钢测量盘内, 每份 4 滴, 1 滴约 0.05ml, 在相同几何条件下测量放射性强度。以放射性强度对淋洗液滴数作淋洗曲线图。

分别收集相应于 ^{170}Tm , $^{152,154}\text{Eu}$ 和 ^{141}Ce 淋洗峰下全部测量盘中的滤纸片, 在 FH-1120 单道 γ 谱仪上作自动扫描记录 γ 能谱图, 与 ^{170}Tm , $^{152,154}\text{Eu}$, ^{141}Ce 的标准 γ 能谱图作比较, 以鉴定核素及放射性纯度。

(2) 离子交换萃取平衡研究 将用蒸馏水溶胀的树脂分别用 1.6M LiNO_3 -0.01 至 0.04M HNO_3 溶液淋洗, 达平衡后滤去溶液, 在空气中晾干, 存放在保干器内 (保干器中放一杯水), 此时树脂含水量约为 38%。称取 1g 上述树脂, 加入 2ml 已萃取放射性稀土元素的 HEHEHP-煤油溶液, 震荡 30 分钟, 分别测量吸附前后有机相放射性强度, 并按下式求出分配比

$$D = \frac{(A_0 - A)/G}{A/V}$$

式中 A_0 为起始有机相放射性, A 为平衡有机相的放射性, V 为有机相体积, G 为树脂重量。

结果和讨论

1. 分离结果 预先用 1.6M LiNO_3 -0.015M HNO_3 流过树脂柱 (称为树脂柱的预处理), 将在该种介质条件中的待分离元素上柱, 然后用不同浓度的 HEHEHP-煤油溶液作梯度淋洗, 所得淋洗曲线如图 1 所示。

分离后的 ^{170}Tm , $^{152,154}\text{Eu}$, ^{141}Pm 和 ^{141}Ce 经 γ 能谱鉴定彼此间无明显沾污。

2. 树脂柱预处理液的酸度和硝酸根浓度对分离效果的影响 固定预处理溶液的 LiNO_3 浓度、改变酸度和固定预处理溶液的酸度、改变 LiNO_3 浓度对于分离效果的影响分别示于图 2 和 3 中。

实验结果表明, 树脂柱预处理溶液的酸度和 NO_3^- 浓度对淋洗峰的位置和形状有很大的影响。低酸度有利于 HEHEHP 对稀土的萃取, 即有利于将它们从树脂柱上解吸下来。高 NO_3^- 浓度有利于形成可被树脂吸附的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3^{(x-3)-}$ 离子, 即有利于将它们吸附于树脂上。由此看来, 在本方法中选择合适的预处理溶液酸度和硝酸根浓度是改进分离效果的关键。

3. 平衡研究 实验测定了 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Pm^{3+} 和 Ce^{3+} 在硝酸型阴离子交换树脂与 1.6M LiNO_3 -0.015M HNO_3 溶液间的分配比 ($K_D = 1$ g 干树脂的吸附量/1ml 溶液的含量) 分别为 0.17, 0.23, 0.31 和 0.89。数据表明, 在本体系的低 NO_3^- 浓度的水溶液中, 分配比都小于 1, 树脂对稀土离子的吸附能力较弱。比较四种离子, 其吸附能力的顺序是 $\text{Ce}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Tm}^{3+}$ 。

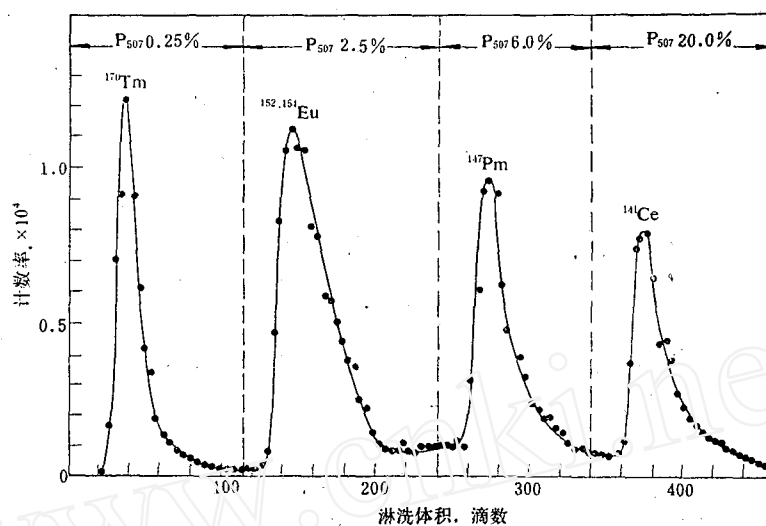


图1 萃取剂淋洗的离子交换层析法分离 ^{170}Tm , $^{152}, ^{154}\text{Eu}$, ^{147}Pm 和 ^{141}Ce
树脂粒度120—140目; 柱尺寸: $\phi 4.5 \times 100 \text{ mm}$; 上柱液流速 $\sim 0.1 \text{ ml/min}$ 。

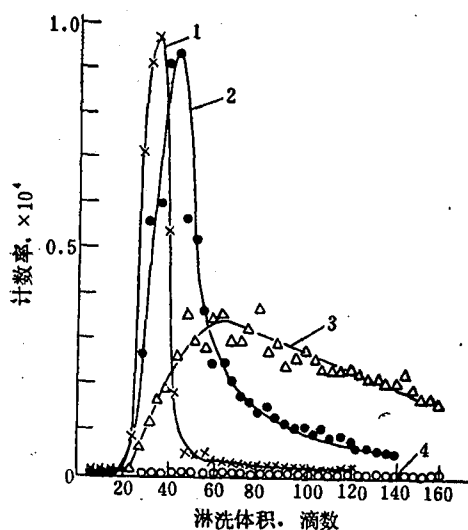


图2 LiNO_3 浓度为 1.6 M 时 HNO_3 浓度对
0.25% HEHEHP-煤油溶液淋
洗 ^{170}Tm 的影响
 HNO_3 浓度:
1— 0.015 N ; 2— 0.02 N ;
3— 0.05 N ; 4— 0.10 N 。

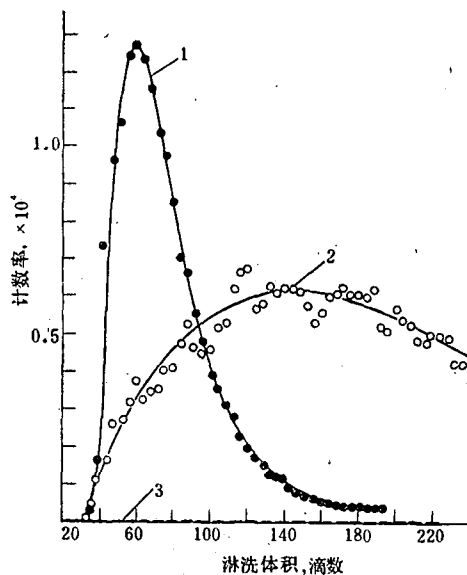
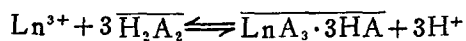


图3 HNO_3 浓度为 0.015 M 时 LiNO_3 浓度对
2.0% HEHEHP-煤油溶液淋洗
 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 的影响
 LiNO_3 浓度:
1— 1.6 M ; 2— 2.5 M ; 3— 5.0 M 。

根据不少的实验结果, HEHEHP 萃取三价稀土离子的机理应为:



上述机理亦为我们的实验所证实。实验所得的 HEHEHP 的煤油溶液萃取三价稀土离子的 $\lg D \sim \lg [H^+]$ 关系呈直线, 斜率为 -3 ; $\lg D \sim \lg (\overline{H_2A_2})$ 关系也呈直线, 斜率为 3 。HEHEHP 萃取四种三价稀土离子的顺序为 $Tm^{3+} > Eu^{3+} > Pm^{3+} > Ce^{3+}$ 。

图 4 是上述四种三价稀土离子在 HEHEHP 的煤油溶液及用 $1.6M LiNO_3$ -不同浓度 HNO_3 溶液预处理过的 NO_3^- 型阴离子交换树脂的 $\lg D \sim \lg [H^+]$ 关系, 得直线斜率接近于 -2 。图 5 是固定预处理溶液成份为 $1.6M LiNO_3$ - $0.015M HNO_3$, 改变 HEHEHP 浓度时的 $\lg D \sim \lg (\overline{H_2A_2})$ 关系, 得直线斜率接近于 2 。

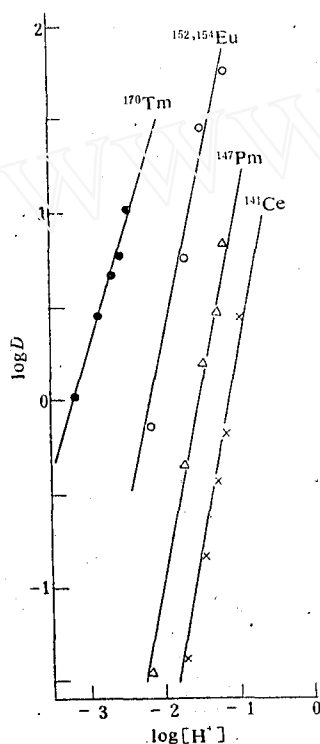


图 4 三价稀土离子在 NO_3^- 型阴离子交换树脂间分配平衡的 $\lg D \sim \lg [H^+]$ 关系

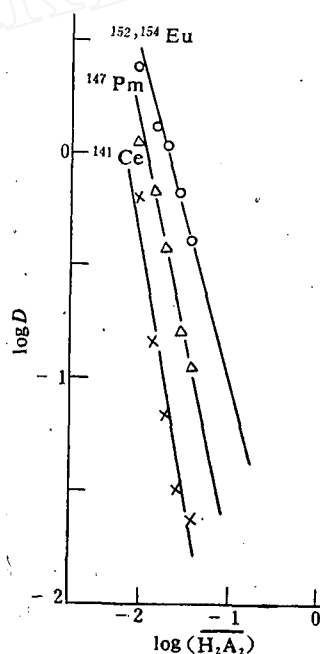
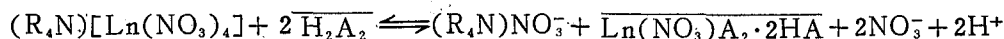


图 5 三价稀土离子在 NO_3^- 型阴离子交换树脂间分配平衡的 $\lg D \sim \lg (\overline{H_2A_2})$ 关系

综合上述实验结果, 我们认为本方法分离三价稀土离子的机制可能是



这是一个三相平衡: 树脂为第一相, 滞留于树脂孔隙中的预处理溶液为第二相, 萃取剂溶液为第三相。第二相是另外两相传质的媒介, 其成份对于离子交换反应和萃取反应都起着制约作用, 因此它的成份改变对于分离效果影响很大。

本工作研究的体系对于四种稀土离子的分离存在着协同作用。表 1 列出这些离子在用 $1.6M LiNO_3$ - $0.015M HNO_3$ 预处理过的 NO_3^- 型树脂和 1.5% HEHEHP 的煤油溶液间的分离系数。分离系数较大是因为树脂优先吸附轻稀土, HEHEHP 优先萃取重稀土, 二

者恰为互补。

尽管静态分离系数较高,但从图 1 看,本法分离效果并不理想。我们认为这主要是动力学因素的影响,在我们的实验条件下并不能达到前述三相间的平衡。

表 1 相应稀土元素间的分离系数

体 系	α_{Tm}^{Eu}	α_{Tm}^{Pm}	α_{Tm}^{Ce}	α_{Eu}^{Pm}	α_{Eu}^{Ce}	α_{Pm}^{Ce}	注
阴离子交换树脂, 1.6M LiNO ₃ -0.015M HNO ₃ , 1.5% HEHEHP-煤油	14.45	157	2087	12.13	144.4	11.9	本 文
阴离子交换树脂, 5% 7M HNO ₃ , 95% CH ₃ OH	5.04		224		56.3		[5]

我系 1982 届毕业生李景参加了部分实验。

参 考 文 献

- [1] D. I. Skoreborov et al., IAEA-AG/33-17, 1976.
- [2] 杨伯和等, 铀矿选冶, 3, 21 (1979).
- [3] 何寿椿等, Application of Nuclear and Radiochemistry, Ed. R. Lambrecht et al., Pergamon press, 1982.
- [4] 江林根等, 核化学与放射化学, 3, 55 (1981).
- [5] I. Roelandts et al., Anal. Chem. Acta, 73, 141 (1974).

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY THE ANION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY USING 2-ETHYLHEXYL-2-ETHYLHEXYL- PHOSPHONATE-KEROSENE AS ELUANT

QIAN HAOQING WU YONGHUI ZHANG MINGZHI
WANG XIANGYUN LIU YUANFANG

(Department of Technical Physics, Peking University)

ABSTRACT

¹⁷⁰Tm, ^{152,154}Eu, ¹⁴⁷Pm and ¹⁴¹Ce are separated on the anion exchange resin column by gradient elution using organic extractant HEHEHP-kerosene as eluant. The equilibrium distribution ratios of these rare earth elements between the ion-exchange resin and extractant phases are determined. Both the dependence of lg *D* to lg [H⁺] and that of lg *D* to lg [(HEHEHP)₂] are linear; with a slope of about -2 and +2 respectively.

Key words Extraction, Ion-exchange, 2-Ethylhexyl-2-ethylhexyl-phosphonate, ¹⁷⁰Tm, ^{152,154}Eu, ¹⁴⁷Pm, ¹⁴¹Ce.