

高压离子交换螯合排代法分离 重稀土阻滞离子的研究

余向阳

(中山大学物理化学研究所, 广州510275)

摘要 研究了以 EDTA 为排代剂, 用高压离子交换螯合排代法分离重稀土元素时, 不同的阻滞离子对分离效果的影响. 阻滞离子-树脂的亲合力和阻滞离子-排代剂络合物的稳定性是阻滞离子影响稀土元素分离效果的 2 个因素. 在稀土分离中, 选择阻滞离子时, 综合考虑上述 2 个因素, 是实现有效分离的关键之一.

关键词 离子交换, 阻滞离子, 稀土分离, 排代法

分类号 O 658.68

用离子交换法分离、纯化稀土元素, 已有 50 多年的历史. 早在 40 年代, 就以柠檬酸作淋洗剂分离了全部稀土元素; 到 50 年代, 离子交换法成为制备纯单一稀土化合物的唯一手段. 用离子交换法分离稀土元素, 常用 EDTA 做淋洗剂, 由于在适宜于分离的 pH 值 (较低的 pH 值) 时, EDTA 溶解度很低, 于是便在树脂的孔隙间折出 EDTA 的晶体, 阻塞了色谱柱; 而在较高的 pH 值时, EDTA 和稀土组成的络合物较稳定, 使稀土络合物很容易被淋洗下来, 较难停留在树脂上, 从而达不到有效分离稀土的目的.

为了克服这个缺点, Spedding^[1] 提出, 选择一种与 EDTA 组成的络合物稳定性介于稀土-EDTA 络合物稳定性之间的离子, 称之为阻滞离子 (Retaining ion), 将阻滞离子预先吸着于树脂柱中, 当稀土-EDTA 络物流经树脂柱时, 阻滞离子可将稀土离子自络合物中排挤出而吸着于树脂上. Spedding 用这个方法首次获得 $w > 99.9\%$ 的 Pr 和 Nd. 60 年代末 70 年代初出现的高压离子交换螯合排代法对于从混合稀土元素中制取单个高纯稀土元素, 如从裂变稀土元素和超铀元素的混合物料中纯制 ^{147}Pm , ^{144}Ce , ^{241}Am , ^{242}Cm 从裂变产物中提取 ^{90}Sr , ^{137}Cr 以及同位素的浓缩等, 效果甚好. 为选择适宜的工艺参数, 近几年来对排代离子的作用机制有了比较系统的研究, 但对阻滞离子的系统研究, 报道甚少^[2-5]. 为此, 本工作用高压离子交换螯合排代法, 以 EDTA 作排代剂, NH_4^+ 作排代离子, 研究了以 Tl^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} 作阻滞离子时对分离稀土元素效果的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与设备

高压离子交换装置: 高压离子交换装置由吸附柱 (不锈钢), 排代柱 (硬质玻璃管), 柱

塞式计量泵、真空泵和恒温循环水槽等组成。吸附、排代 2 柱可以单独进、出料,也可以相互串连。玻璃柱可耐压力 40 kg/cm^2 。图 1 为高压离子交换装置示意图。闪烁计数器: 英国 EKKO 公司, N 664A 型井型圆柱状 NaI(Tl) 晶体; pHS-型酸度计, 上海分析第二仪器厂; 75 型分光光度计, 上海分析第二仪器厂。

1.2 试剂

放射性指示剂 ^{90}Y , 从 ^{90}Sr 中用 TTA 萃取得到; 氧化钇, 氧化钆, 纯度均为 99.93%, 使用时转变为硝酸盐; 树脂, 磺酸型阳离子交换树脂 (球型), 交联度为 8, 粒度为 $40\sim 60\mu\text{m}$, 北京五所合成; 乙二胺四乙酸 (EDTA), 硫酸铜、硝酸铈、硝酸钍、硫酸高铁、盐酸、硝酸、氨水以及其他试剂均为 AR。

1.3 实验方法

在吸附柱 (截面 1.38 cm^2) 和排代柱 (截面 0.36 cm^2) 中分别装入粒度为 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的树脂, 吸附柱床高为 6.3 cm , 排代柱床高 82 cm ; 吸附柱与排代柱交换容量之比为 1:3.5。

分别用硝酸铈、硫酸铜、硫酸铁、硝酸钍将排代柱依次转变为 Tl^+ 床、 Cu^{2+} 床、 Fe^{3+} 床和 Th^{4+} 床, 并用水洗至 $\text{pH}\approx 4$, 吸附柱为 NH_4^+ 型。

用 Fe^{3+} 作阻滞离子时, 由于 Fe^{3+} 易水解, 为防止其水解, 先用 $\text{pH}=1.2$ 的酸化水洗; 用 Tl^+ 作阻滞离子时, 则用 NaAc-HAc ($\text{pH}=5.5$) 作缓冲溶液; 用 Th^{4+} 作阻滞离子时, 把样品灼烧后, 用硝酸溶解。

将含有等摩尔的 Y 和 Sm 料液 (用 ^{90}Y 标记 Y), 进料量为 4.5 mmol 。在 10 cm/min 的线性流速下用计量泵排入吸附柱, 然后用水洗至 $\text{pH}\approx 4$, 与排代柱串接, 用 $\text{pH}=7.5$, $c(\text{NH}_4^+)=0.15 \text{ mol/L}$, $c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$ 的排代剂在 $(75\pm 2)^\circ\text{C}$ 下分离, 线性流速为 10 cm/min 。按份收集排出液, 每份 10 mL , 分别测定排出液的 pH 值, 阻滞离子、排代离子 NH_4^+ 、稀土元素钆和钇的浓度。

1.4 分析方法

钇的浓度: 用放射性测量法测定;

钆的浓度: 用 ν (六次甲基四铵) 40% ν (HCl) 10% 作缓冲溶液, 二甲酚橙作指示剂, 用标准 Y (NO_3) 滴定游离 EDTA 浓度, 求出稀土总浓度, 再用差减法求出钆的浓度;

NH_4^+ 浓度用 Kjeldahl 法测定;

Cu^{2+} 浓度: 试样中加入过量 EDTA, 使 Cu^{2+} 全部络合, 加入六次甲基四胺缓冲液调至适当 pH 值, 在 680 nm 波长处测定吸光度 (A);

Tl^+ 浓度: 取铈质量不超过 400 g 的试液 $20\sim 40 \text{ mL}$, 加入浓盐酸, 使 $c(\text{HCl})$ 约为 0.5

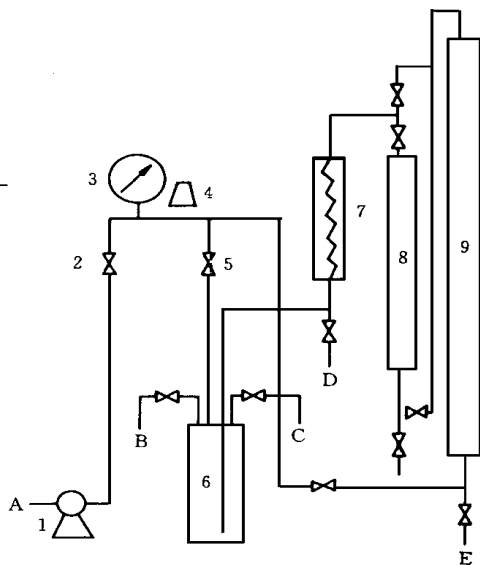


图 1 高压离子交换装置示意图

Fig. 1 High-pressure ion exchange installation

- 1 计量泵; 2 止逆阀; 3 压力表; 4 安全阀;
5 进料口; 6 料液罐; 7 预热器; 8 吸附柱;
9 排代柱; 10 针形截止阀

mol/L, 加入溴水, 使 Tl^+ 氧化为 Tl^3+ , 再加入苯酚溶液、KI 溶液和淀粉溶液, 在 590 nm 波长处测定 A ;

铁离子浓度: 在铵性介质中, 加入过量的 EDTA 使用 Fe^{3+} 全部络合, 加 H_2O_2 , 在 520 nm 波长处测定 A ;

钆离子浓度测定: 在试样中加入浓盐酸, 浓度约 6 mol/L, 加入偶氮砷, 在 660 nm 波长处测定 A 。

2 结果与讨论

2.1 稀土排代流出曲线

根据上述实验方法得到的实验数据, 图 2 绘出不同阻滞离子时的稀土排代流出曲线。

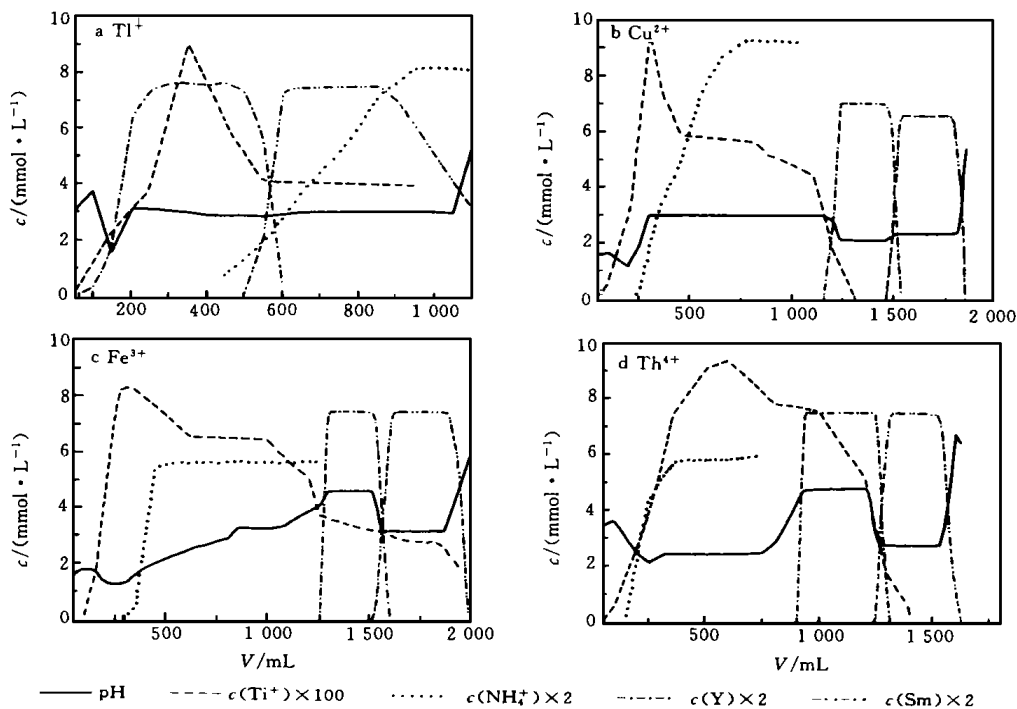


图 2 不同离子作阻滞离子时 Y 和 Sm 的流出曲线

Fig. 2 Elution curve of Y and Sm with different retaining ion

2.2 理论塔板当量高度的计算

在离子交换色谱中, 通常用理论塔板当量高度 (HETP) 来衡量柱效. 其计算是广泛地应用 Spedding 等的精馏型平衡塔板理论界面方程^[1]. 其表示式如下:

$$\frac{h}{\lg T_{A,B}} = L_{1,2} \lg \left[\frac{(X_B/X_A)_2}{(X_B/X_A)_1} \right]$$

式中, h 为理论塔板当量高度 (cm); $T_{A,B}$ 为相邻稀土 (A 和 B) 的分离因素; $L_{1,2}$ 为树脂床上稀土交叉区内 1, 2 两点的距离 (cm); $(X_B/X_A)_2$ 为交叉区某一点处 A, B 的摩尔分数比.

按照流出曲线交叉区内 2 稀土组分摩尔分数比的变化绘出界面曲线, 根据流量、稳定谱

带移速和 2 点间的体积差求出 L_{1-2} , 计算出理论塔板当量高度 (表 1)。

表 1 阻滞离子对分离 Y 和 Sm 效果的影响

Tab. 1 Effect of the retaining ion on the separation of Y and Sm

阻滞离子	区段排出液的 pH 值			$c / (\text{mol L}^{-1})$			理论塔板当量高度 / cm
	阻滞离子	Y	Sm	阻滞离子	Y	Sm	
Tl ⁺	3.04	3.04	3.04	0.410	0.0152	0.0150	0.48
Cu ²⁺	3.04	2.18	2.44	0.0347	0.0142	0.0133	1.56
Fe ³⁺	3.33	4.65	3.20	0.0397	0.0150	0.0150	2.95
Th ⁴⁺	2.45	4.78	2.81	0.0454	0.0150	0.0149	1.75

2.3 讨论

由表和图 2 可以看出, 理论塔板当量高度按下列顺序减少: $\text{Fe}^{3+} > \text{Th}^{4+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Tl}^+$ 。

Cu^{2+} -EDTA 络合物的稳定常数为 18.4, 介于 Lu 与 Er 之间^[6], 但实际上 Cu^{2+} 可以把所有的稀土离子从络合物中排挤出而吸着于树脂中。这是由于稀土离子为三价, 与树脂间的亲合力较二价的 Cu^{2+} 离子为强。因此, 作为阻滞离子的先决条件不应是某离子在排代分离过程中与络合物形成的络合物的稳定性必须大于被分离稀土离子络合物的稳定性, 而应该是稀土阻滞离子的分离因素必须大于 1。分离因素既与络合物稳定常数有关; 又与离子交换树脂对离子的亲合力有关: $T_{1/2} = (K_{\text{交换}} / K_{\text{络合}}) \cdot (K_{\text{络合}} / K_{\text{络合}})$

看来, 对树脂亲合力较小的离子都可能作为亲合力较大的离子的阻滞离子的说法是有道理的。但是, 阻滞离子和树脂的亲合力越大, 稀土越难把阻滞离子从树脂上排剂下来, 故待分离组分的分离效果也越差, 从 Fe^{2+} , Th^{4+} 作阻滞离子时的实验可以看出这一结果。

选择阻滞离子是为了提高柱效率, 达到有效分离待分离组分的目的。因而选用阻滞离子对树脂的亲合力, 不应比待分离组分与树脂的亲合力小, 否则待分离组分很容易把阻滞离子从树脂上排剂下来, 从而造成了稀土元素严重地穿透到阻滞区段, 阻滞离子在“时间”上没有先后地把待分离的稀土组分从络合物中取代出来, 并几乎同时使用之转到树脂上, 从而达不到很好的分离目的。从 Tl 作阻滞离子时的排出体积和 Tl 和稀土交叉程度可以看出这一点。但是, 这几乎不影响稀土元素的分离, 见图 2a。这因为, 稀土容易把 Tl 从树脂上排剂下来, 增加了稀土吸附次数, 因而有较好的稀土分离效果。

但是, 阻滞离子与 EDTA 的络合常数也是影响待分离组分和阻滞离子待分离组分重叠程度的一个重要因素。由实验结果可以看出, Th^{4+} 对树脂的亲合力虽然比 Fe^{3+} 强, 但理论塔板当量高度仍然小于 Fe^{3+} , 这是因为 Fe^{3+} 的络合常数比 Th^{4+} 大, 但是, 排代柱上 Fe^{3+} 部分水解也是造成 Fe^{3+} 作阻滞离子对理论塔板高度增大的一个因素。当然, 也不是阻滞离子-EDTA 的络合常数越小, 待分离组分的分离效率就越好。虽然待分离组的 HETP 很小, 但是, 阻滞离子和待分离组分重叠却相当严重。这样并没有达到真正的分离目的。

因此, 选择阻滞离子应从阻滞离子对树脂的亲合力和与络合剂的络合物稳定常数两方面来考虑, 从以上实验结果和分析可以看出, 阻滞离子应该选择对树脂亲合力较待分离组分对树脂亲合力为小的离子, 但也不能太小, 否则待分离元素将大量穿入阻滞区段; 阻滞离子和排代剂的络合物稳定常数越大或越小都不利于待分离组分的分离。

感谢天津大学化学系杨宏秀教授、中山大学化学系钟广涛教授对本工作的指导和帮助。

参 考 文 献

- 1 Spedding F H, Powell J E. The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylenediamine tetraacetate solutions. J Am Chem Soc, 1954 (76): 2557
- 2 Рабеvцн В С, Чувелева Э А, Харишнов О В. Влияние вида Удерживающе го иона на эффективность Разделения Редкоземельных элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. Ж Физ Химии, 1977 (51): 1756
- 3 Silén L G, Martell A E. Stability constants of metal-ion complexes. Chem Soc (London), Spec Publ, 1977 (17): 643
- 4 Spedding F H, Powell J E. Wheelwright, the separation of adjacent rare earth with ethylenediamine-tetraacetic acid by elution from an ion-exchange resin. J Am Chem Soc, 1954 (76): 612
- 5 Vickery R C. Separation of the lanthanons by ion exchange. A comparison of eluants. J Chem Soc, 1952 (6): 4357
- 6 冶金工业部北京矿冶研究院编. 矿石及有色金属分析法. 北京: 科学出版社, 1973

Study of Retaining Ion Separation of Heavier Rare Earths by High-Pressure Ion Exchange Chelate Displacement Process

*Yu Xiangyang**

Abstract The paper researched that the effect separation heavier rare earths is influenced by separate retaining ions with high-pressure ion exchange displacement process. Affinity of retaining-resin and stability of retaining ion-displacer are two factors affected efficiency of rare earths separation, which should be important in selection.

Keywords ion exchange, retaining ion, rare earths separation, displacement process

* Institute of Physical Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275