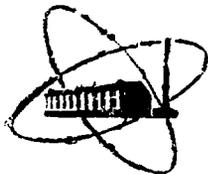


We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche

ФЭИ-1737



ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. А. РАЗБАШ, Ю. Г. СЕВАСТЬЯНОВ

**Исследование ионообменного поведения
ряда элементов на фосфоновокислотном
катионите в разбавленных растворах
азотной кислоты**

Обнинск — 1985

УДК 541.15

А. А. Разбаш, Ю. Г. Севастьянов.

Исследование ионообменного поведения ряда элементов на фосфоново-кислотном катионите в разбавленных растворах азотной кислоты.

ФЭИ-1737. Обнинск: ФЭИ, 1985. — 11 с.

Статическим методом определены коэффициенты распределения $Ce(IV)$, $Ce(III)$, $Eu(III)$, $Gd(III)$, $Sm(III)$, $Sc(III)$, $Si(II)$ и $Zn(II)$ на макропористом фосфоновокислотном катионите КРФ-20т-60 в растворах азотной кислоты в интервале концентраций 0,1—2,0 М.

На основании проведенных экспериментов разработана простая методика выделения радионуклида церий-139 из промышленной лантановой смеси.

Ионный обмен занял прочное место среди различных методов разделения и концентрирования веществ. В настоящее время известно большое число полимерных сорбентов, содержащих различные функциональные группы. В последние годы всё шире проявляется интерес к сорбентам, обладающим селективными свойствами. К ним относятся и фосфорсодержащие катиониты, которые обладают высокой обменной ёмкостью, хорошей термо- и химической стойкостью, механической прочностью, повышенной селективностью по ионам многих тяжёлых металлов.

В литературе опубликовано значительное число работ, посвящённых вопросам синтеза фосфорсодержащих сорбентов /1,2,3/, их стойкости к различным воздействиям /4/, изучению механизма и кинетики сорбции /5,6,7/.

Однако до сих пор имеется лишь небольшая количественная информация о сорбции элементов, о коэффициентах распределения различных элементов между фосфорсодержащими катионитами и растворами кислот /8,9,10/. Поэтому исследования, направленные на получение количественных характеристик сорбции, являются полезными и представляют несомненный интерес.

Настоящее сообщение посвящено изучению сорбционного поведения ряда элементов на фосфоновокислотном катионите в разбавленных растворах азотной кислоты и возможности практического применения полученных результатов.

Экспериментальная часть.

Изучали ионообменное поведение церия(IV), церия(III), европия(III), гадолиния(III), самария(III), скандия(III), меди(II) и цинка(II) на промышленном макропористом фосфоновокислотном катионите КРФ-20Т-60 в H^+ форме и растворами азотной кислоты в интервале концентраций 0,1-2,0 М при комнатной температуре $25 \pm 2^\circ C$.

Катионит КРФ-20Т-60 представляет собой фосфорилированный сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий функциональную группу -- $PO(OH)_2$.

Полученный катионит имел следующие характеристики: размер зёрен 0,10-0,25 мм (содержание основной фракции составляло 90,0%); полная статическая обменная ёмкость - 8,06 мг-экв/г; удельный объём - 2,6 см³/г. Катионит предварительно отщелачивали, обрабатывали в течение 1 часа 10%-ным раствором NaOH при 50°C для удаления алю-

миния, удаляли щёлочь промывкой деионизованной водой. Затем переводили лонит в H^{\pm} форму пропусканием через слой катионита IM раствора азотной кислоты и вновь промывали деионизованной водой до нейтральной реакции. Через воронку Бюхнера отсасывали воду и сушили смолу на воздухе в течение 24 часов. Приготовленный таким путём катионит помещали в эксикатор над хлористым кальцием.

Растворы кислоты готовили соответствующим разбавлением 15,6M азотной кислоты марки "осч" деионизованной водой и кислотность растворов определяли титрованием стандартным раствором щёлочи.

Растворы нитратов европия, гадолиния и самария готовили растворением их окислов, а нитрата меди - растворением металлической меди в азотной кислоте. Аликвоты этих растворов упаривали досуха и остаток растворяли в азотной кислоте соответствующей концентрации. Количество элемента брали такое, чтобы получались растворы, содержащие элемент в концентрации 0,001M.

Опыты с цинком, церием и скандием проводили с растворами кислот соответствующих концентраций, содержащих следовые количества элементов в виде радиоактивных нуклидов цинк-65, церий-139 и скандий-46. Церий(III) переводили в церий(IV) введением в раствор бромата калия.

Коэффициенты распределения элементов определяли статическим методом. Навеску сухого катионита 0,5г помещали в полиэтиленовый флакон ёмкостью 100 мл и приливали 20 мл раствора азотной кислоты соответствующей концентрации, содержащего исследуемый элемент. После установления равновесия, которое достигалось встряхиванием флаконов с ионитом и контактирующим раствором на электромеханическом встряхивателе в течение 3-5 часов (предварительными опытами было показано, что это время достаточно для достижения равновесия), раствор отделяли от смолы фильтрованием и определяли содержание (концентрацию) элемента в аликвотных пробах равновесного и исходного растворов. Расчёт коэффициентов распределения осуществляли по известной формуле /II/:

$$D_w = \frac{C_0 - C_i}{C_i} \cdot \frac{V}{m},$$

где D_w - весовой коэффициент распределения; C_0 - концентрация исходного раствора; C_i - концентрация равновесного раствора; V - объём контактирующего раствора, мл; m - навеска ионита, г.

Как уже отмечали, для изучения сорбционного поведения цинка, церия и скандия использовали радиоактивные нуклиды, активность которых в пробах определяли измерением их с помощью радиометра RFT-20046 со сцинтилляционным детектором.

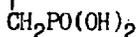
Содержание остальных элементов определяли спектрофотометрическим и фотоколориметрическим методами. Определение меди осуществляли с купризоном /12/, а редкоземельных элементов - с арсеназо I /13/.

Для всех элементов при определении коэффициентов распределения проводили по три параллельных опыта.

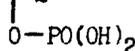
Результаты и обсуждение.

Результаты экспериментов представлены в таблице. Ошибка определения коэффициентов распределения рассчитана для доверительной вероятности 0,95. Как видно из приведённых в таблице данных, коэффициенты распределения трёхвалентных лантанидов, а также меди и цинка довольно резко падают с ростом концентрации азотной кислоты, причём коэффициенты распределения лантанидов значительно выше (особенно при низких концентрациях азотной кислоты), чем меди и цинка. Ce(III), Eu(III), Gd(III) и Sm(III) во всём исследованном интервале кислотности показывают близкую сорбционную способность, что не позволяет их разделять в растворах азотной кислоты. Медь сорбируется несколько сильнее, чем цинк.

Мэркол /8/ исследовал сорбционное поведение ряда элементов (в том числе Ce(III) и Eu(III)) на различных фосфорнокислотных катионитах на основе сополимеров стирола и дивинилбензола с элементарными звеньями - CH - CH₂ (тип P), - CH - CH₂ - (тип КФ-2),



а также на основе поливинилового спирта - CH₂ - CH - (тип AP-I)



в растворах азотной кислоты.

В работе /14/ приведена зависимость коэффициентов распределения Eu(III) на фосфоновокислотном катионите от концентрации азотной кислоты. Следует отметить большое и трудно объяснимое различие между литературными данными и полученными нами. Полученные нами

значения коэффициентов распределения занимают промежуточное положение между значениями, приведёнными Мэрхолом /8/ и в работе /14/.

Скандий (III), в отличие от других редкоземельных элементов, показывает высокую сорбцию во всём изученном интервале концентраций азотной кислоты и его сорбция не так сильно зависит от концентрации кислоты. Подобное поведение отмечалось ранее при исследовании сорбции скандия на фосфоновокислотном катионите аналогичного типа (СФ) из солянокислых растворов /9,15/. Высокая сорбционная способность скандия отмечалась также в работе /16/.

Церий (IV) показывает интересную зависимость сорбции от концентрации азотной кислоты. Сначала значения коэффициентов распределения падают с увеличением кислотности раствора и при концентрации азотной кислоты около 1М намечается минимум. Поэтому для Ce(IV) были определены также коэффициенты распределения при концентрациях азотной кислоты 4 и 6М, которые составили (1930 ± 118) и (3060 ± 123) соответственно. Таким образом, для церия (IV) наблюдается чётко выраженный минимум при концентрации азотной кислоты в районе 1М. Хотя следовало бы ожидать дальнейшее и, возможно, более резкое уменьшение сорбции, так как церий (IV) в растворах азотной кислоты высокой концентрации образует прочные отрицательно заряженные нитратные комплексы /17/. Такое поведение говорит о том, что сорбция здесь определяется не только ионным взаимодействием. Как было показано ранее для ионов тяжёлых металлов (уранила, тория) /18, 19/, сорбция их в значительной мере определяется и координационным взаимодействием этих ионов с фосфорильным кислородом функциональных групп.

Для зависимости сорбции церия (IV) можно применить объяснение, предложенное Самоделовым и Пихлер /9/ для аналогичного сорбционного поведения скандия (III) на фосфорсодержащих катионитах типов ВФ и ГФ. Они предположили, что происходит замена OH^- ионов при фосфоре на NO_2^- . Появление нитрогруппы увеличивает число атомов кислорода в ионогенной группе, поэтому реакционная способность свободной пары электронов на фосфорильном кислороде возрастает, что увеличивает сольватационную способность ионита. А, как известно, избирательность сорбции различными катионитами из разбавленных растворов обуславливается в основном конкурентной сольватацией иона сорбируемого металла.

Представляет интерес сравнение сорбции элементов на катионитах различных типов. Из сравнения данных Стрелова и др. /20/, получен-

ных для сульфокатионита и растворов азотной кислоты, с нашими данными видно, что значения коэффициентов распределения исследованных нами элементов на фосфонокислотном катионите ниже, чем на сульфокатионите. Однако различие коэффициентов распределения близлежащих элементов (*Sm* и *Gd*, *Cm* и *Zn*) несколько больше для фосфонокислотного катионита. Это говорит о его более высокой селективности.

На основании полученных нами данных можно сделать вывод о том, что церий(IV) может быть легко отделён от других лантанидов, а также меди и цинка. На практике такая задача возникает часто, например, при выделении радионуклида церий-139 из облучённой на циклотроне лантановой мишени.

Промышленная мишень для получения церия-139 представляет собой медный блок, на поверхность которого методом диффузионной сварки припаяна пластина из металлического титана толщиной 50-70 мкм, а к поверхности титана в свою очередь тем же способом прикреплён металлический лантан весом до 10 грамм /17/. При растворении мишени в азотной кислоте задача выделения радионуклида церий-139 сводится к отделению его миллиграммовых количеств от макроколичеств лантана, а также меди и радиоактивных загрязнений цинка-65 (титан в азотной кислоте не растворяется из-за пассивации поверхности).

Так как коэффициенты распределения всех исследованных нами трёхвалентных лантанидов близки, то можно полагать, что и лантан(III) ведёт себя подобным образом.

Для оценки влияния присутствия лантана на сорбцию церия(IV) был определён коэффициент распределения церия(IV) в 2M растворе азотной кислоты, содержащем 15мг/мл лантана, который составил $499 \pm 70,9$. Таким образом, присутствие больших количеств лантана несколько снижает коэффициент распределения церия(IV), но он по-прежнему остаётся достаточно высоким.

На рисунке показано отделение церия-139 от 1,35 г лантана на ионообменной колонке с 2 г катионита КФ-20т-60. При прохождении исходного раствора в элюате появляются лишь следы церия-139. Лантан проходит практически не сорбируясь и не образует хвостов (после прохождения всего лишь 20 мл первого промывного раствора лантан в элюате не обнаруживался). На рисунке мы имеем фактически фронтальную выходную кривую лантана (передний фронт выходной кривой). Оценка из неё коэффициента распределения лантана (около 3) подтверждает сделанный нами выше вывод о близости сорбционного поведения лан-

тана и других лантанидов.

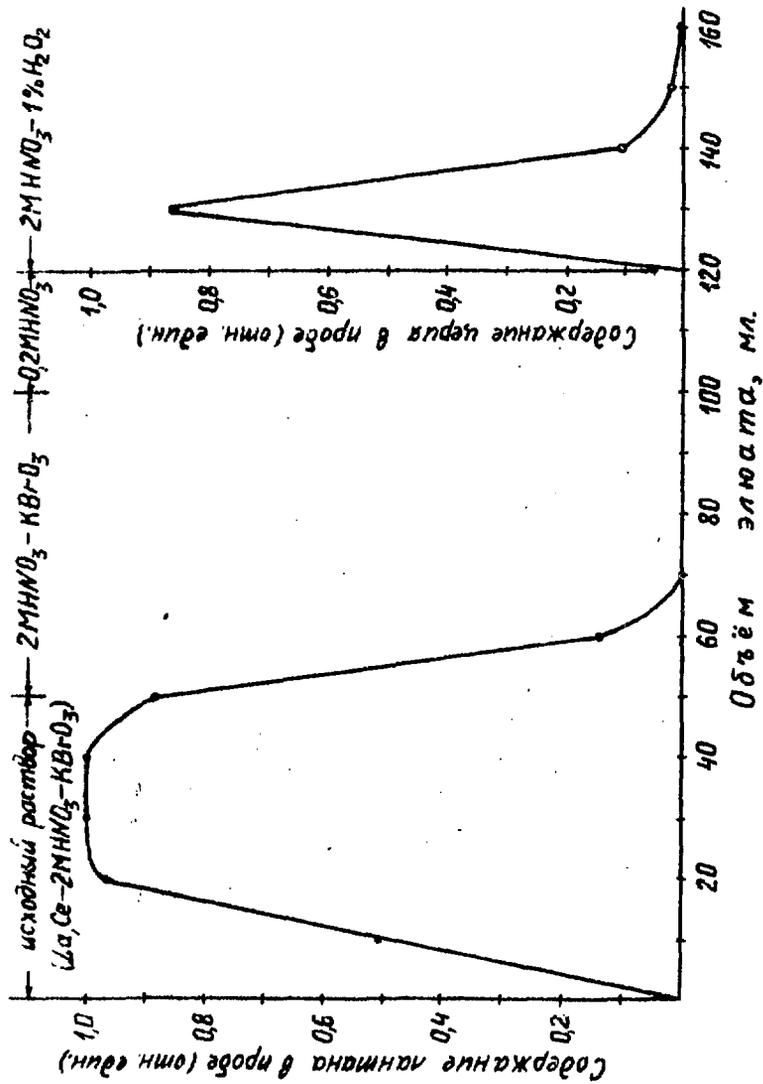
На основании проведённых исследований предложена следующая методика выделения радионуклида церий-139 из облучённой на циклотроне лантановой мишени. Материал мишени (лантан) растворяют в азотной кислоте, доводят раствор до 2М по азотной кислоте и вносят бромат калия для перевода церия(III) в церий(IV). Полученный раствор пропускают через колонку с макропористым фосфонокислотным катионитом КРФ-20Т-60. При этом лантан, медь и цинк-65 проходят через колонку, практически не сорбируясь, а церий-139 прочно удерживается смолой. Затем колонку промывают 2М раствором азотной кислоты, содержащим бромат калия, до полного вымывания лантана, меди и цинка-65. Для уменьшения количества солей в выделенном радионуклиде (удаления бромата калия) через колонку пропускают небольшой объём 0,2М раствора азотной кислоты. Для элюирования церия необходим его перевод в трёхвалентное состояние. Поэтому церий-139 вымывают смесью 2М HNO_3 -1% H_2O_2 , где перекись водорода используют в качестве восстановителя.

Методика была опробована на реальной промышленной мишени (вес лантана составлял 6,19 г). Из мишени выделено $2,48 \cdot 10^9$ церия-139. Выход продукта составил более 99%, удельная активность - $2,37 \cdot 10^9$ Бк/мг, радиохимическая чистота не менее 99,9%. Содержание лантана в выделенном радионуклиде составило - $1,8 \cdot 10^{-4}$ г, медь не была обнаружена.

Таким образом, предложенная методика позволяет получить продукт, не уступающий по химической и радиохимической чистоте, представляемому в настоящее время В/О "Изотоп" /21/.

Коэффициенты распределения элементов на
фосфатовокислотном катионите в растворах
азотной кислоты.

Элемент	Концентрация азотной кислоты, М					
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	
Ce (IV)	(2,21±0,39) · 10 ⁴	8960±784	1710±163	593±29,0	624±48	
Ce (III)	8200±125	865±21	48,8±0,9	7,61±0,38	2,74±0,09	
Eu (III)	-	761±192	55,1±13,2	7,77±1,36	<1	
Gd (III)	-	825±134	64,8±4,10	12,1±1,4	2,03±1,65	
Sm (III)	-	1190±30	67,2±4,7	12,4±1,4	5,79±1,15	
Sc (III)	6330±4930	6140±3800	8650±3050	11000±3410	9750±2250	
Cu (II)	22,8±5,6	6,69±2,04	4,09±1,22	2,97±1,72	<1	
Zn (II)	15,5±0,9	3,67±1,51	0,369±0,138	<1	<1	



Разделение лантана (•) и церия—I39(•).

Список литературы

- I. *Marhol M. New developments in ion-exchange materials, with special emphasis on ionexchanger containing phosphorus, arsenic or antimony in the functional group. - Atomic energy review, 1966, vol. 4, No. 3, pp. 63-156.*
2. Лейкин Ю.А., Ратайчак В. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов. - Итоги науки, серия Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, 1971, т.3, с. 86-137.
3. *Wojaszek R. and Surawec J. Synthesis of Phosphorus-Containing Wejatit Cation Exchangers and Their Affinity toward Selected Cations. - Journal of Applied Polymer Science, 1981, vol. 26, No. 12, pp. 4161-4173.*
4. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. М., Химия, 1981.
5. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др. Исследование сорбции ионов Zn^{2+} - металлов фосфорсодержащими ионитами. - ЖФХ, 1984, т. 58, № 1, с.167-171.
6. Пимнева Л.А., Ганяев В.П., Пахолков В.С. Кинетика процесса сорбции двухзарядных катионов из фторсодержащих растворов катионитом КФП-12. - Тюмень, 1983. - Ис. Рукопись представлена Тюменским ун-том и Тюменским инж.-строит. ин-том. Деп. в ОНИИТЭХИМ г.Черкаassy 25 мая 1983 года, № 563хп - ДБЗ.
7. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди(II) фосфорсодержащими ионитами. - ЖФХ, 1982, т. 56, № 4, с. 899-902.
8. *Marhol M. Ion-exchangers containing phosphorus in their functional group. Sorption of cations from nitric acid solutions and from acetate medium. - Journal of Applied Chemistry, 1966, vol. 16, No. 6, pp. 191-196.*
9. Самоделов А.П., Пихлер Г.Т. Сорбция скандия фосфорнокислыми ионитами. - Бюллетень научно-технической информации, № 4, с.47-54.
10. *Weitang G., Liuzhan L., Puschen W., Xiaodong Y., Zongsheng W., Yaorong Y., Weizhong H. Разделение редкоземельных элементов на фосфорсодержащем ионите. 4.1. Измерение статических коэффициентов распределения. "Фэнси хуасюэ, Фэнси хуахуэ, Анал. Chem.", 1983, № 10, 741-745; РЖ "Химия", 1984, IOB2428.*
- II. Несмеянов А.Н. Радиохимия, М., Химия, 1978, с. 212.

12. Fries J, Gebast H. *Organische Reagenzien für die Spurenanalyse*, E. Merck Darmstadt, 1977, s. 195-197.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, М.-Л., Химия, 1966, с.767.
14. Угоров Е.В., Смирнов А.В., Блям А.Г. и др. Сорбционная способность фосфоновокислотных катионитов в зависимости от условий их получения. - *Радиохимия*, 1975, т. 17, № 4, с.505-508.
15. Симоделов А.П. Сорбция и экстракция скандия фосфорноорганическими соединениями. - *ЖНХ*, 1965, т. 10, № 7, с.1723-1730.
16. Кудрявский Ю.П., Казанцев Е.А., Варышников А.С., Казанцев Е.И. Исследование взаимодействия ионов скандия, иттрия и лантана с катионитами. III. Сорбция *Sc, Y и La* катионитом КФП-8п. - *ЖФХ*, 1977, т. 51, № 2, с.433-435.
17. Разбаш А.А., Севастьянов Д.Г., Волкова Л.С., Павлихин В.Е. Изучение анионообменного поведения церия(IV) и лантана(III) в азотнокислых растворах. - Препринт ФЭИ - 1628. Обнинск, ФЭИ, 1984.
18. Парамонова В.И., Никитина Г.Р., Аюпов Г.А. Изучение сорбции ионов тяжёлых металлов методом инфракрасной спектроскопии. II. Спектры фосфорнокислых сорбентов, насыщенных ураном. - *Радиохимия*, 1968, т. 10, № 6, с.646-650.
19. Чувелёва Э.А., Дьячкова Н.К., Назаров П.П., Чмутов К.В. Исследование механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующих смолах методом инфракрасной спектроскопии. - *ЖФХ*, 1972, т. 46, № 1, с.93-98.
20. Strelow F. W. E., Retmeyer R. and Bothma C. J. C. *Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin.* - *Analytical Chemistry*, 1965, vol. 37, No. 1, pp. 106-111.
21. Циклотронные изотопы. Каталог. М., изд. В/О "Изотоп", 1983, с.36.

Технический редактор Н.П.Герасимова.

Подписано к печати 30.09.1985 г. Т-18816 Формат 60x90 1/16

Офсетная печать Усл.п.л. 0,6 Уч.-изд.л. 0,4 Тираж 80 экз.

Цена 6 коп. ФЭИ-1737 Индекс 3624

1167

Отпечатано на ротапринтере ФЭИ, г. Обнинск.

6 коп.

Индекс 3624

**Исследование ионообменного поведения ряда элементов на
фосфонокислотном катионите в разбавленных растворах
азотной кислоты.
ФЭИ-1737, 1985, 1-11.**