

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)



(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 16 05 84  
(21) FV 3649-84

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 11/04

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 01 12 87

(75)  
Autor vynálezu

VAŇURA PETR ing. CSc., PRAHA;  
MAKRLÍK EMANUEL RNDr., KOLINEC;  
KYRŠ MIROSLAV ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob vzájemné extrakční separace kovů podskupiny  
alkalických zemin

Řeší se separace kovů alkalických zemin z homogenních nebo heterogenních systémů a jejich vzájemné oddělení při chemických pochodech preparačních nebo analytických. Vzájemné separace se dosahuje tak, že roztok obsahující kovy ze skupiny alkalických zemin se extrahuje nebo reextrahuje za přídavku polyoxoni-ové sloučeniny v alespoň dvoufázovém systému, jehož organická fáze je tvořena extrahovadlem disociovaným v použitém polárním ředidle, např. roztokem bis 1,2 dikarbolykobaltitanového aniontu v nitrobenzenu, a vodná fáze je tvořena roztokem obsahujícím aminopolykarboxylovou kyselinu a/nebo polykarboxylovou kyselinu s alespoň jedním aromatickým nebo alicyklickým nasyceným nebo nenasyceným kruhem obsahujícím alespoň jeden atom dusíku. Postup lze použít i pro postupnou separaci řady kovů alkalických zemin tak, že při extrakci nebo reextrakci postupně měníme pH nebo složení vodné a/nebo organické fáze, a lze je kombinovat i s oddělením některých kovů ze skupiny alkalických zemin od jiných kovů.

Vynález řeší způsob separace kovů alkalických zemin z homogenních nebo heterogenních systémů a jejich vzájemné oddělení při chemických pochodech buď preparačních, nebo analytických.

V chemické analytické praxi, například v radiochemii, je třeba v určitém stádiu daného postupu separovat některé nebo i všechny kovy alkalických zemin a posléze je od sebe oddělit. Také v případech, kdy je nutno stanovit nebo získat pouze jeden z těchto kovů, ze směsi, která jich obsahuje dva nebo více, bývá často obtížným problémem jejich vzájemné oddělení. To platí zejména, když jde o kovy ležící v periodické soustavě bezprostředně nad sebou, například baryum a stroncium, stroncium a vápník, nebo vápník a hořčík.

Dosavadní extrakční metody, popsané například v knižních publikacích N.S. Frumina, N.N. Gorjunova, S.N. Jeremenko Analytičeskaja chimija barya z r. 1977 a N.S. Poluektov, V.T. Miščenko, L.I. Konomenko, S.V. Beltjukova Analytičeskaja chimija stroncija z r. 1978 mají malou účinnost, především proto, že selektivita extrakce je zpravidla dosahována pouze jednou, nejvýše dvěma chemickými reakcemi, nebo reakcemi probíhajícími pouze v jedné z obou fází. Dosahované hodnoty separačních faktorů jsou nízké, pro bezprostředně nad sebou ležící kovy leckdy i pod 100, takže při použití těchto metod je ve většině případů nutno separační postupy vícekrát opakovat.

Nedostatky dosavadních postupů odstraňuje způsob vzájemné separace kovů podskupiny alkalických zemin extrakcí za použití minimálně dvou kapalných fází podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že extrakcí v systému, tvořeném minimálně dvěma fázemi, vodnou a nevodnou a obsahujícím vedle vody a nevodného ředidla,

s výhodou nitrobenzenu a/nebo nitrotoluenu a/nebo dichlorethanu a/nebo nitromethanu, případně ve směsi s dalším ředidlem, minimálně tři další složky, a to extrahovadlo alespoň z části disociované v použitém nevodném ředidle, například sůl a/nebo kyselinu substituovaného a/nebo nesubstituovaného bis (1,2)dikarbolylkobaltitanového aniontu, dále polyoxoniovou sloučeninu, tvořící s alespoň jedním ze separovaných kovů komplex rozpustný v použité nevodné fázi a konečně aminopolykarboxylovou kyselinu a/nebo její sůl a/nebo polykarboxylovou kyselinu s alespoň jedním aromatickým nebo alicyklickým nasyceným nebo nenasyceným kruhem, obsahujícím alespoň jeden atom dusíku, těžší kov a/nebo skupina kovů přejde do nevodné báze a/nebo zůstane v nevodné fázi, zatímco lehčí kov a/nebo skupina kovů přejde do vodné fáze a/nebo zůstane ve vodné fázi, přičemž případné ostatní kovy podskupiny alkalických zemin a/nebo skupiny kovů se odseparují od sebe postupně opakovaním uvedeného postupu.

Jako nejvhodnější se jeví extrakce roztokem bis 1,2 dikarbolylkobaltitanu sodného nebo jeho derivátu v nitrobenzenu nebo nitrotoluenu za přítomnosti polyethylenglykolu s relativní molekulovou hmotností 300 až 500 z vodné fáze, tvořené kyselinou ethylendiamintetraoctovou, případně jejími deriváty a homology, nebo reextrakce v stejném systému. Pro celkový separační postup je totiž lhostejné, zda jsou separované kovy přítomny původně ve vodné nebo organické fázi. Způsobem separace kovů alkalických zemin podle vynálezu lze dělit postupně i více kovů alkalických zemin a proces lze kombinovat i s oddělením alkalických zemin od dalších kovů. Postupnou separaci provádíme například jako extrakci tak, že po oddělení nejsnáze extrahovatelného kovu - rozdělovací poměr extrakce se zvyšuje s rostoucím atomovým číslem - snížíme hodnotu pH vodné fáze a extrahujeme další kov ze skupiny alkalických zemin. Separaci můžeme provádět také jako reextrakci tak, že při pH, zpravidla ležícím v kyselé oblasti, jehož hodnotu určíme běžným výpočtem nebo experimentálně, převedeme do organické fáze společně různé kovy, které pak postupně reextrahujeme vodnou fází při vyšším pH způsobem podle vynálezu.

Výhodou reextrakce je ta skutečnost, že vhodnou volbou re-extrakčního činidla - pro dělení barya od stroncia je například z běžných komplexovadel nejvhodnější kyselina cyklohexyldiamin-tetraoctová při pH 7 až 9, pro dělení stroncia od vápníku kyselina ethylendiamintetraoctová při pH 3 až 5 - lze dosáhnout v každém separačním stupni dobře vyhovujících separačních faktorů, zpravidla o více než jeden řád lepších, než je dosahováno dosavadními postupy.

Výše uvedený postup podle vynálezu je značně univerzální a lze jej doplnit i o separaci dalších kovů. Extrakcí při  $\text{pH} \geq 10$  bez přítomnosti polyoxoniových sloučenin lze oddělit například cesium, dále pak extrakcí podle vynálezu při pH 7 až 9 baryum od řady kovů včetně stroncia a extrakcí při pH 3 až 5 oddělit n konec stroncium od vápníku a dalších, zejména trojmocných kovů. K reextrakci stroncia a barya lze použít buď roztoků solí aminopolykarboxylových kyselin o dostatečně vysokém pH, nebo po zředění organické fáze diisopropyletherem, jak je popsáno v literatuře, reextrakcí silnou minerální kyselinou.

#### Příklad

Z vodné fáze obsahující stopová množství radionuklidů  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  v 0,1 M roztoku čtyřsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové, jejíž pH bylo silnou kyselinou upraveno na  $\text{pH} = 9$ , bylo pomocí roztoku bis 1,2 dikarbolylkobaltitanu sodného v nitrobenzenu o koncentraci  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  odestrahoováno 99 % původně přítomného cesia.

Zbylá vodná fáze byla zředěna vodou v objemovém poměru 1 : 1, okyslena na  $\text{pH} \sim 4$  a nitrobenzenovým roztokem bis 1,2 dikarbolylkobaltitanu sodného o koncentraci  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  a polyethylenglykolu s průměrnou relativní molekulovou hmotností 400 o koncentraci  $0,035 \text{ mol.l}^{-1}$  odestrahoováno 99 % původně přítomného stroncia a více než 99 % původně přítomného barya. Zbylé radionuklidy zůstaly ve vodné fázi. Z organické fáze získané v předchozím stupni bylo pak stroncium selektivně reextrahováno pomocí roztoku čtyřsodné soli kyseliny 1,2 trans diaminocyklohexan N, N, N', N' tetraoctové o koncentraci  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ , jehož pH bylo přídatkem silné minerální kyseliny upraveno na hodnotu 8 až 8,2. Do vodné fáze přešlo 99 % původně přítomného stroncia, zatímco 99 % barya zůstalo v organické fázi.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

242 389

1. Způsob vzájemné separace kovů podskupiny alkalických zemin extrakcí za použití minimálně dvou kapalných fází, vyznačený tím, že extrakcí v systému, tvořeném minimálně dvěma fázemi, vodnou a nevodnou a obsahujícím vedle vody a nevodného ředidla, s výhodou nitrobenzenu a/nebo nitrotoluenu a/nebo dichlorethanu a/nebo nitromethanu, případně ve směsi dalším ředidlem, minimálně tři další složky, a to extrahovadlo alespoň z části disociované v použitém nevodném ředidle, například sůl a/nebo kyselinu substituovaného a/nebo nesubstituovaného bis(1,2)dikarbonyl-kobaltitanového aniontu, dále polyoxoniovou sloučeninu, tvořící s alespoň jedním ze separovaných kovů komplex rozpustný v použité nevodné fázi a konečně aminopolykarboxylovou kyselinu a/nebo její sůl a/nebo polykarboxylovou kyselinu s alespoň jedním aromatickým nebo alicyklickým nasyceným nebo nenasyceným kruhem, obsahujícím alespoň jeden atom dusíku, se těžší kov a/nebo skupina kovů přejde do nevodné fáze a/nebo zůstane v nevodné fázi, zatímco lehčí kov a/nebo skupina kovů přejde do vodné fáze a/nebo zůstane ve vodné fázi, přičemž případné ostatní kovy podskupiny alkalických zemin a/nebo skupiny kovů se odseparují od sebe postupným opakováním uvedeného postupu.
2. Způsob separace kovů skupiny alkalických zemin podle bodů 1 a 3, vyznačený tím, že aminopolykarboxylovou kyselinou je kyselina diaminocyklohexantetraoctová, ethylendiamintetraoctová, etylenbis-N,N'-(2,6-dikarboxy) piperidin nebo jejich deriváty a homology.
3. Způsob separace kovů skupiny alkalických zemin podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že polyoxoniovou sloučeninou je polyethylenglykol a/nebo polyether obsahují 6 až 12 oxyethylenových jednotek nebo jejich deriváty.