

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Bolesław BRANDEL,
Izabela SOŁTYSIAK

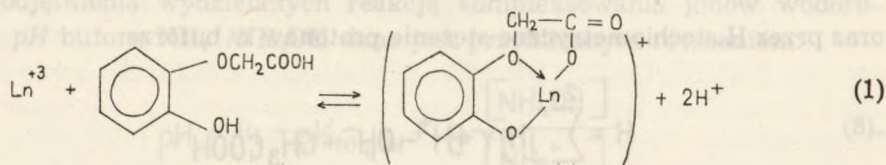
Jonowymienne rozdzielanie lantanowców za pomocą kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego

Ионообменное разделение лантанидов при помощи 2-гидроксифеноксиуксусной
кислоты

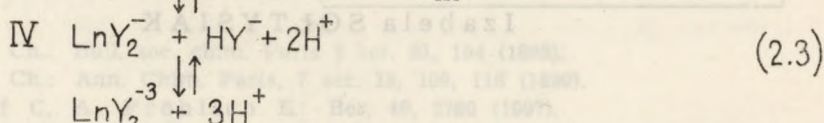
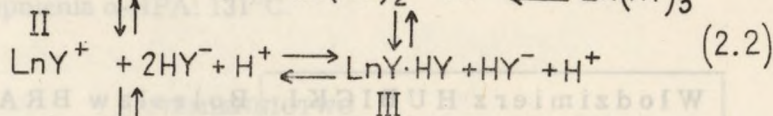
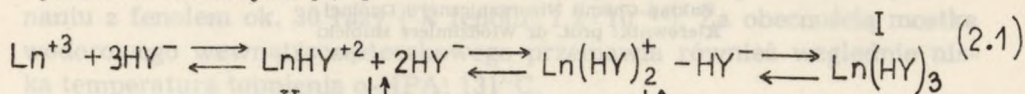
The Ion-Exchange Separation of Lanthanons by Means of
2-Hydroxyphenoxyacetic Acid

Kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy, nazywany dalej o-HPA ($C_6H_4OH \cdot OCH_2COOH$) nie był dotąd stosowany do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich. Wstępne badania wykazały, że kwas ten tworzy trwale związki kompleksowe z jonami lantanowców i dlatego postanowiono zbadać możliwość zastosowania o-HPA do jonowymiennej separacji tych pierwiastków.

Badania reakcji o-HPA (H_2Y) z pierwiastkami ziem rzadkich w wodnych roztworach wykazały, że w układzie $Ln^{+3}-H_2Y$ egzystuje szereg związków kompleksowych zawierających protonowane i nieprotonowane ligandy [2, 7]. Jony lantanowców silnie deprotonują bardzo słabo kwaśną grupę fenolową o-HPA [2, 7], dzięki tworzeniu chelatowej struktury powstającego związku koordynacyjnego:



Rezultatem reakcji kompleksowania jest silne obniżenie pH roztworów i bardzo złożona równowaga między trudno rozpuszczalnymi protonowanymi, łatwo rozpuszczalnymi nieprotonowanymi kompleksami oraz jonami wodorowymi [2, 7]:



Przy stężeniach ligandu rzędu 0,04–0,06 M/l, trudno rozpuszczalne związki I i III powstają odpowiednio w zakresie $pH < 4$ i < 6 . Ze względu na istnienie heterogenicznych równowag oraz niską rozpuszczalność wolnego kwasu, bezpośrednie zastosowanie soli o-HPA, np. NaHY czy NH_4HY , jako eluentu prowadzi do wytrącenia na kolumnie związków I lub III. o-HPA może być zastosowany jako eluent w układzie buforującym, zabezpieczającym przed obniżeniem się pH eluatu poniżej wartości 5,5 dla roztworów o stężeniu rzędu 0,04 M/l. Jest możliwe użycie buforu działającego w obszarze kwaśnym, np. $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$, i kolumny jonowymiennej z jonitem w formie NH_4^+ lub Na^+ , albo działającego w obszarze alkalicznym, np. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$, i kolumny jonowymiennej z jonitem w formie H^+ . Ostatni sposób umożliwia regenerację eluentu, gdyż eluat zawiera jedynie wolny kwas o stężeniu początkowym. Rozwinięcie chromatograficzne może być dokonane techniką elucyjną lub rugowania, w zależności od składu buforu, jego pH oraz formy jonowej jonitu.

Bufor octanowy

Oznaczając stechiometryczne stężenie ligandu przez A:

$$A = \sum_0^2 j \text{H}_j\text{Y} + \sum_1^3 n \cdot \text{LnY}_n \quad (3)$$

oraz przez H stechiometryczne stężenie protonów w buforze:

$$H = \sum_1^2 j \text{H}_j\text{Y} + \text{H}^+ - \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \quad (4)$$

to dla ustalonych stężeń ligandu 0,04—0,06 M/l, pH buforu nie może obniżyć się więcej niż do wartości 5,5. Zakładając wysoki stopień skoordynowania ligandu dla osiągnięcia mechanizmu rugowania, z (3) i (4) otrzymamy przybliżone wielkości:

$$A \approx \sum_{n=1}^3 n \cdot L_n Y_n \approx H \approx \text{CH}_3\text{COOH} \quad (5)$$

pH buforu $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ dane jest przybliżonym wyrażeniem:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6).$$

Z równań (5) i (6), zanedbując różnicę między mierzoną aktywnością jonów a obliczonymi stężeniami, otrzymamy:

$$\lg \frac{A}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \text{pH}_{\text{min}} = -0,77 \quad (7)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_t - A,$$

gdzie $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t$ oznacza stężenie stechiometryczne.

Stąd:

$$\frac{A}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t - A} = 0,17$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 6,3 A$$

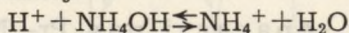
Dla stechiometrycznego stężenia ligandu 0,04 M/l

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 0,25 \text{ M/l}.$$

Ze względu na uproszczenie obliczeń praktycznie przyjęto następujący skład eluentu: 0,04—0,06 M/l $\text{H}_2\text{Y} + 0,30 \text{ M/l } \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{pH} = 7-8$.

Bufor alkaliczny

Z przybliżenia (5) i reakcji:



otrzymamy

$$A = H = \text{H}^+ = [\text{NH}_4\text{OH}]_t,$$

gdzie $[\text{NH}_4\text{OH}]_t$ jest stechiometrycznym stężeniem amoniaku, koniecznym do zobojętnienia wydzielanych reakcją kompleksowania jonów wodorowych. pH buforu $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$ dane jest przybliżonym równaniem:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8).$$

Z równania (8) można obliczyć konieczne stężenie NH_4OH w buforze albo, co jest preparatywnie wygodniejsze, pH eluentu, w którym stężenie NH_4^+ jest określone stężeniem soli NH_4HY , użytej do sporządzenia eluentu. Ze względu na rozpuszczalność wolnego kwasu wydzielanego na jonie w formie H^+ , stężenie maksymalne H_2Y w temp. 20°C nie może przewyższać wartości 0,03 M/l. Wobec tego ograniczenia:

$$A = [\text{NH}_4\text{HY}]_t = [\text{NH}_4^+] = H = [\text{NH}_4\text{OH}] = 0,03 \text{ M/l}$$

i z (8): $\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg A/A = 9,25$.

Uwzględniając przybliżoną wartość obliczeń i różnicę między aktywnością i stężeniem, bufor amoniakalny sporządzono dodając do 0,03 M/l H_2Y amoniak, do osiągnięcia $\text{pH} = 9,1$.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Aparatura

Kolumny szklane o przekroju 5 cm^2 , zamknięte od dołu płytkami ze szkła porowatego. Kolumny napełniono kationitem Zerolit 225×8 w formie Na^+ lub H^+ o średnicy ziarna 0,385—0,25 mm. Do oznaczania współczynników separacji używano mikrokolumny o średnicy 1,3 cm wypełnionej Zerolitem $225 \times 8 \text{ H}^+$ o średnicy ziarna 0,125 mm. Do odbioru frakcji używano elektryczno-mechanicznego kolektora frakcji, pozwalającego na ciągły, automatyczny odbiór frakcji o objętości 50 ml. Do regulacji prędkości przepływu skonstruowano pływakowe urządzenie regulujące prędkość przepływu w granicach 10% prędkości ustalonej.

Odczynniki

Kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy otrzymano metodą opartą na pracach [3—7] oraz oczyszczono przez próżniową rektyfikację δ -laktanu (99,9% czystości) [7]. Inne odczynniki cz.d.a. (produkcji FOCh Gliwice).

Współczynniki separacji par Pr—Nd i Nd—Sm . Współczynniki separacji wyznaczono metodą analizy czołowej [2, 8] przepuszczając przez kolumnkę napełnioną Zerolitem $225 \times 8 \text{ H}^+$ (4 g susz. 110°C , 11 cm^3 wilgotnego jonitu) standardowe roztwory zawierające dwa lantanowce o molowym stosunku wzajemnym 1:1 i stosunku całkowitej zawartości $\text{Ln}^{+3}:\text{H}_2\text{Y}=1:2$; $\text{pH}=7,5$. Wyciekający z kolumny roztwór zawiera początkowo wolny kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy, następnie czysty pierwiastek o niższym współczynniku podziału, dalej mieszaninę pierwiastków o różnym składzie i wreszcie roztwór o składzie wyjściowym.

Oznaczając spektrofotometrycznie skład frakcji wzbogaconej w pierwiastek o niższym współczynniku podziału, obliczono ilości Q_A i Q_B pierwiastków w eluacie i z teorii analizy czołowej obliczono odpowiednie współczynniki separacji [2, 8, 9].

$$K_{A/B} = \frac{V \cdot C_0 - 2Q_B}{V \cdot C_0 - 2Q_A}$$

gdzie V — objętość przepuszczonego standardowego roztworu, zawierającego pierwiastki A i B w stosunku 1:1, C_0 — stężenie pierwiastków w eluencie. W rezultacie otrzymano następujące wartości $K_{A/B}$:

$$K_{Pr/Nd} = 1,40$$

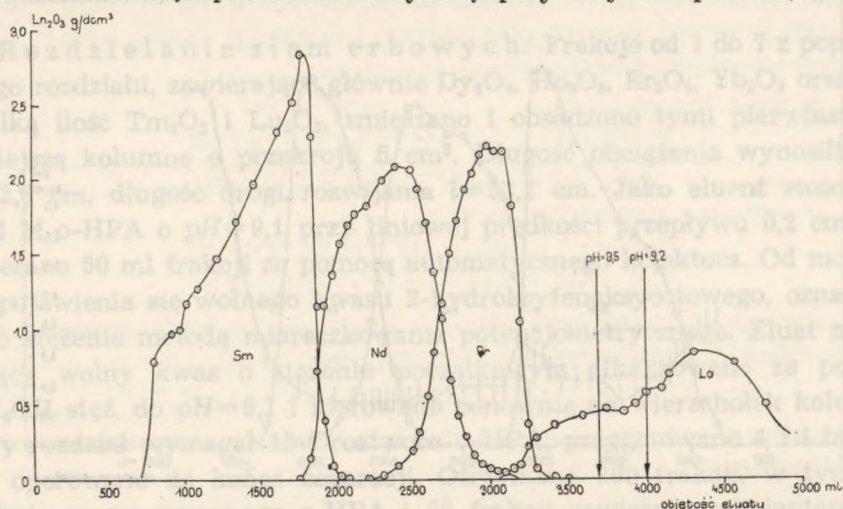
$$K_{Nd/Sm} = 2,35.$$

Rozdzielanie lantanowców lekkich roztworami buforującymi w obszarze kwaśnym. Elucje przeprowadzano na kolumnach jonowymiennych z Zerolitem 225×8 Na^+ o uziarnieniu 0,25—0,385 mm, ogólnej wysokości złoża 60 cm, wysokości obciążenia 10 cm, przekroju złoża 5 cm² i liniowej prędkości przepływu $F = 0,2$ cm/min. Skład rozdzielonych tlenków był następujący: Pr_6O_{11} : 21,3%, Nd_2O_3 : 27,2%, Sm_2O_3 : 30,3%, La_2O_3 : ca 20%.

Przeprowadzono dwie elucje następującymi roztworami:

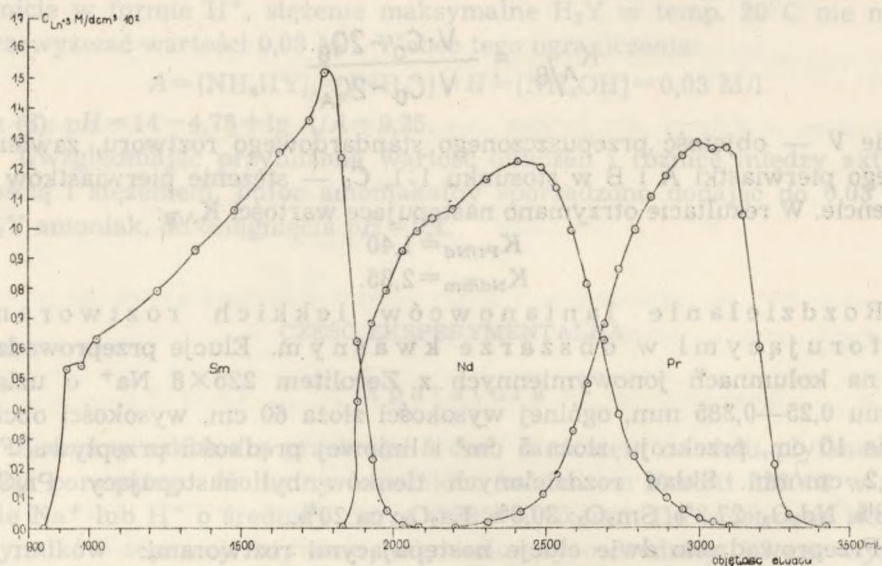
- 1) 0,06 M/l o-HPA, 0,3 M/l CH_3COONa ; pH=7,61;
- 2) 0,04 M/l o-HPA, 0,3 M/l CH_3COONa ; pH=8,35.

Wykresy krzywych elucji przedstawiono na ryc. 1—3. Skład frakcji określano metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru

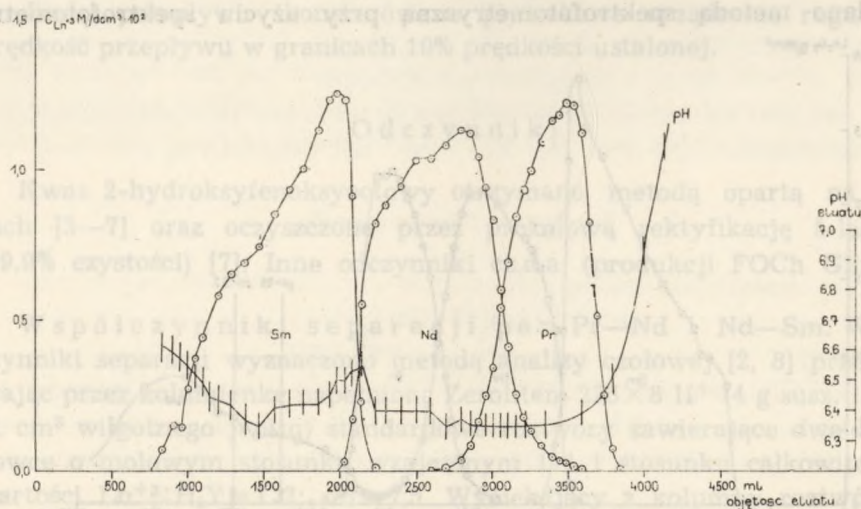


Ryc. 1. Elucja La—Pr—Nd—Sm; stężenie lantanowców wyrażono w g Ln_2O_3/dcm^3 ; eluent: 0,06 M/dcm³ $NaHY$ + 0,3 M/dcm³ CH_3COONa , pH=7,61; Zerolit 225 Na^+ , 0,385—0,250 mm; $F=0,2$ cm/min; elucję La^{+3} prowadzono zmieniając pH eluentu do 8,5 i 9,2

Hilgera „Uvispek”. Teoretyczną interpretację krzywych elucji, teorię mechanizmu wymiany jonowej w układzie kationit—Ln—o-HPA oraz obliczoną wysokość równoważną półce teoretycznej HETP podano w pracy [2].



Ryc. 2. Elucja Pr—Nd—Sm; stężenie lantanowców wyrażano w M/dcm^3 ; eluent: $0,06 M/dcm^3 NaHY + 0,3 M/dcm^3 CH_3COONa$, $pH=7,61$; Zerolit 225 Na^+ , $0,385-0,250 mm$; $F=0,2 cm/min$.



Ryc. 3. Elucja Pr—Nd—Sm; stężenie lantanowców wyrażano w M/dcm^3 ; eluent: $0,04 M/dcm^3 NaHY + 0,3 M/dcm^3 CH_3COONa$, $pH=8,35$, Zerolit 225 Na^+ , $0,385-0,250 mm$; $F=0,2 cm/min$.

Rozdzielanie lantanowców metodą rugowania roztworami buforującymi w obszarze alkalicznym. Roztwory buforowane układem $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$ zastosowano do otrzymania koncentratów lantanowców ciężkich i ich rozdzielania. Do otrzymania koncentratów lantanowców ciężkich stosowano kolumnę z Zerolitem $225 \times 8\text{H}^+$ o całkowitej wysokości złoża 98 cm i przekroju $9,6\text{ cm}^2$. Kolumnę obciążano 38 g tlenków Dy_2O_3 , Y_2O_3 i Gd_2O_3 , zawierających kilkanaście procent ziem erbowych. Długość obciążenia wynosiła $l_0 = 31\text{ cm}$, długość drogi rozwijania $l = 67\text{ cm}$. Elucję prowadzono $0,03\text{ M/l}$ o-HPA o $\text{pH} = 9,0$, zbierając frakcje $0,5\text{--}1,25\text{ l}$ (34 frakcje). Skład tlenków badano spektrograficznie jakościowo. Skład jakościowy, barwę i masę tlenków otrzymanych w poszczególnych frakcjach podano w tab. 1.

Tabela 1

Nr frakcji	Masa Ln_2O_3 (g)	Barwa	Skład jakościowy
1	0,67	biało-różowa	Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Er_2O_3
2	2,57	różowa	Er_2O_3
3	1,63	różowa	Er_2O_3 , Ho_2O_3
4	1,00	żółta	Ho_2O_3 , Er_2O_3
5	1,24	żółta	Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3
6—12	9,82	jasnożółta	Dy_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_4O_7 , Gd_2O_3
13—24	12,38	jasnożółta	Dy_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_4O_7 , Gd_2O_3
25—34	8,36	biała	Gd_2O_3 , Y_2O_3

Rozdzielanie ziem erbowych. Frakcje od 1 do 7 z poprzedniego rozdziału, zawierające głównie Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 oraz niewielką ilość Tm_2O_3 i Lu_2O_3 , zmieszano i obsadzono tymi pierwiastkami mniejszą kolumnę o przekroju 5 cm^2 . Długość obciążenia wynosiła $l_0 = 12,8\text{ cm}$, długość drogi rozwijania $l = 52,2\text{ cm}$. Jako eluent stosowano $0,03\text{ M}$ o-HPA o $\text{pH} = 9,1$ przy liniowej prędkości przepływu $0,2\text{ cm/min}$. Zbierano 50 ml frakcji za pomocą automatycznego kolektora. Od momentu pojawienia się wolnego kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego, oznaczano jego stężenie metodą miareczkowania potencjometrycznego. Eluat zawierający wolny kwas o stężeniu początkowym alkalizowano za pomocą NH_4OH stęż. do $\text{pH} = 9,1$ i kierowano ponownie na wierzchołek kolumny. Cały rozdział wymagał 13 l roztworu o-HPA, przygotowano 4 l i tą ilością operowano do końca separacji. Otrzymano 260 frakcji, w tym 172 frakcje zregenerowanego o-HPA i 69 frakcji zawierających lantanowce. Przybliżony skład otrzymanych tlenków badano spektrograficznie jakościowo. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

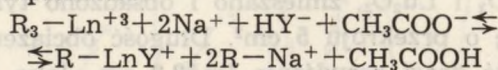
Tabela 2

Nr frakcji	Masa Ln_2O_3 (g)	Barwa	Składnik główny	Składnik wykrywalny
1—3	0,1	biała	Lu, Yb	
4—7	0,23	biała	Yb, Lu	Tm
7—9	0,27	biało-różowa	Yb, Tm, Er	Lu
10—13	0,36	jasnoróżowa	Er, Tm	Yb, Lu
14—22	0,81	różowa	Er	Dy, Yb
23—32	0,89	kremowa	Er, Ho	Dy
33—37	0,44	jasnożółta	Ho	Dy, Er
38—40	0,26	jasnożółta	Ho, Dy	
41—51	1,70	biała	Dy	Tb
52—58	1,32	kremowa	Dy, Tb	Gd, Y
59—63	0,47	brązowa	Tb, Dy	Gd, Y
64—69	0,27	ciemnobrązowa	Tb	Dy, Gd, Y

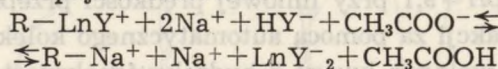
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania zawartości lantanowców w kationicie pozostałym po wyznaczeniu współczynników separacji metodą analizy czołowej wykazały, że jonit ilościowo sorbuje kationowe kompleksy typu LnY^+ [2]. Wobec tego w buforowanych roztworach proces elucji przechodzi przez stadium równowagi między jonitem nasyconym jonami LnY^+ , jonami towarzyszącymi oraz kompleksami lantanowca o różnej liczbie ligandowej $1 < n < 4$, zawartymi w eluacie. W roztworach zawierających bufor octanowy, schemat reakcji sorpcji ligandu oraz sorpcji i desorpcji jonów metalu może być przedstawiony następującymi reakcjami:

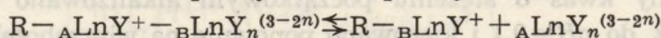
1. Sorpcja kompleksonu:



2. Desorpcja i sorpcja lantanowca:

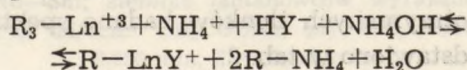


3. Reakcja wymiany rozdzielanych jonów dwóch lantanowców A i B, wyznaczająca wartość współczynnika separacji $K_{A/B}$:

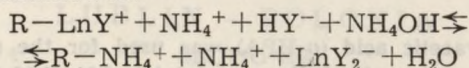


W roztworach zawierających bufor $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$ odpowiednie reakcje są następujące:

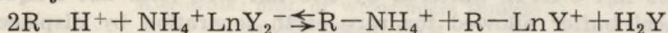
1. Sorpcja kompleksonu:



2. Desorpcja lantanowca:



3. Sorpcja lantanowca i regeneracja kompleksonu na kationicie w formie wodorowej:



Stosowanie kolumny kationowymiennej w formie wodorowej pozwala na odzyskanie eluentu jako wolnego kwasu o stężeniu początkowym i skierowanie go po alkalizacji za pomocą NH_4OH ponownie do procesu separacji. o-HPA zawarty w eluacie w postaci kompleksów z lantanowcami może być odzyskany po strąceniu ziem rzadkich kwasem szczawiowym i odpowiednim zateżeniu roztworów pokrystalizacyjnych.

Otrzymane wyniki wykazują, że szereg elucyjny lantanowców nie wykazuje anomalii i przebiega zgodnie z ich liczbami atomowymi. Itr ulega elucji między terbem i desprozem, zajmując normalną pozycję w szeregu elucyjnym ziem rzadkich. Współczynniki separacji są dostatecznie dobre, a możliwość pełnej regeneracji kompleksonu pozwala sądzić o przydatności kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego do rozdzielania lantanowców na skalę laboratoryjną i techniczną.

PIŚMIENNICTWO

1. Hubicki W., Brandel B., Sołtysiak I.: Wiad. Chem. 23, 497 (1969).
2. Brandel B.: Praca doktorska, UMCS 1970.
3. Moureu Ch.: Ann. Chimie 7 ser. 18, 109, 116 (1899). Bull. Soc. Chim. Paris 3 ser. 21, 104 (1899).
4. Ludewig H.: J. prakt. Chem. 2 ser. 61, 348 (1900).
5. Bischoff C. A., Fröhlich E.: Berichte 40, 2780 (1907).
6. Tobias G.: D.R.P. 89573 (1896).
7. Hubicki W., Brandel B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 31/32, 23 (1976/1977).
8. Tremillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. PWN, Warszawa 1970.

РЕЗЮМЕ

2-гидроксифеноксиуксусная кислота (o-HPA) применялась для сепарации лантанидов цериевой группы растворами, содержащими 0,04—0,06 М/л o-HPA, буферизованными 0,3 М/ CH_3COONa , а для сепарации иттриевой группы — раствор, содержащий 0,03 М/л o-HPA, буферизованных 0,03 М/л NH_4^+ /0,03 М/л NH_4OH . Применение аммиачного буфера дает возможность проводить процесс вытеснения в колонке, содержащей катионит в водородной форме, и регенерирующей элюент. Полученный в ходе разделения свободный комплексон после алкализации направлялся обратно на сепарацию. Методом фронтального анализа определялись коэффициенты сепарации пар следующих элементов: Pr—Nd, Nd—Sm: $K_{Pr/Nd}=1.40$, $K_{Nd/Sm}=2.35$.

SUMMARY

2-hydroxyphenoxyacetic acid (o-HPA) was used for the separation of cerium group lanthanons by means of solutions containing 0.04—0.06 M/l o-HPA, buffered by 0.3 M/l CH_3COONa , whereas for the separation of yttrium group a solution containing 0.03 M/l o-HPA, buffered by 0.03 M/l $\text{NH}_4^+ / 0.03 \text{ M/l } \text{NH}_4\text{OH}$ was used. An ammoniacal buffer allowed for rare earth separation by displacement development on a column containing a cation exchanger in the hydrogen form. After alkalization, free complexon obtained in the course of the separation was used again for the same purpose. Separation factors of the two pairs of elements have been determined: Pr—Nd and Nd—Sm . $K_{\text{Pr/Nd}} = 1.40$, $K_{\text{Nd/Sm}} = 2.35$.