

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

Zbigniew HUBICKI, Stanisław JUSIAK

Oddzielanie lantanowców od UO_2^{+2} na jonicie chelatującym Varion CH-5

Отделение лантанидов от UO_2^{+2} на хелатирующем ионите Varion CH-5

Separation of Lanthanides from UO_2^{+2} Ions on a Chelating Resin Varion CH-5

Do selektywnego wydzielenia UO_2^{+2} na drodze jonowymiennej różni autorzy proponowali różne typy żywic jonowymiennych. Dwuallilowa żywica fosfonowa zaproponowana została jako wybiórczy (selektywny) jonit dla U^{+4} i UO_2^{+2} jak również dla Th^{+4} i Fe^{+3} . Żywica ta była stosowana do wychwytu tych jonów z silnie kwaśnych roztworów azotanów [1, 2]. Uran może być oddzielony na tej żywicy od jonów dwuwartościowych, takich jak Cu^{+2} i Ca^{+2} , oraz od trójwartościowych La^{+3} i Fe^{+3} . Te ostatnie mogą być wymyte roztworem EDTA. Również kationit otrzymany przez polikondensację trójaminofenolu i glioksalu okazał się selektywny dla uranu jak również dla kilku metali ciężkich [3]. Jonity zawierające wbudowane w swój szkielet grupy $AsOOH$ [4, 5, 6] lub $SbOOH$ [4], $PO(OH)_2$ [2, 7], kwasu iminodwuoctowego [8, 9, 10, 11, 12], 8-hydroksychinolinową [13], kwasu salicylowego [14, 15], karboksylowe [15, 16, 17], N-metylo- β -alani-ny [18] oraz kopolimery 4-winylopirydyny akrylonitrylu i kwasu akrylowego lub dwuwinylobenzenu [19], polikondensacyjny jonit p-krezolosulfonowany [20] i inne charakteryzują się dużą selektywnością wobec uranu.

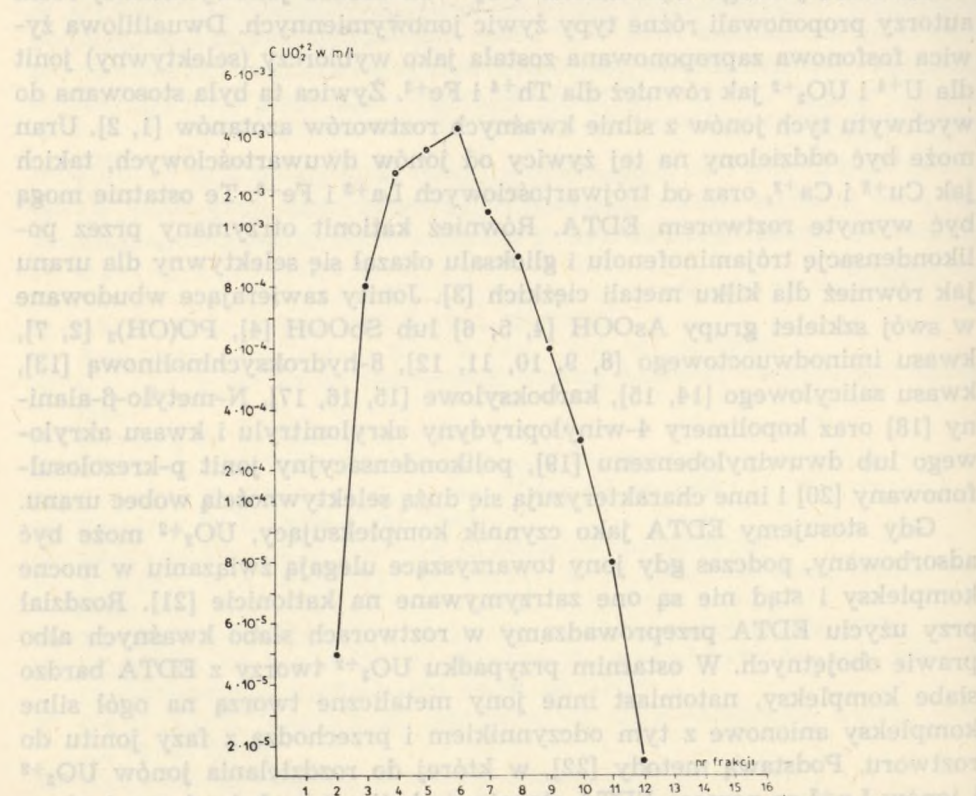
Gdy stosujemy EDTA jako czynnik kompleksujący, UO_2^{+2} może być adsorbowany, podczas gdy jony towarzyszące ulegają związaniu w mocne kompleksy i stąd nie są one zatrzymywane na kationicie [21]. Rozdział przy użyciu EDTA przeprowadzamy w roztworach słabo kwaśnych albo prawie obojętnych. W ostatnim przypadku UO_2^{+2} tworzy z EDTA bardzo słabe kompleksy, natomiast inne jony metaliczne tworzą na ogół silne kompleksy anionowe z tym odczynnikiem i przechodzą z fazy jonitu do roztworu. Podstawą metody [22], w której do rozdzielania jonów UO_2^{+2} i jonów Ln^{+3} za pomocą EDTA stosuje się kationit karboksylowy Amberlit IRC-50, jest również fakt, że jony Ln^{+3} tworzą o wiele bardziej trwałe kompleksy z EDTA w roztworze słabo kwaśnym, obojętnym lub alkalicznym.

nym niż UO_2^{+2} . Przepuszczając przez złożę Amberlitu IRC-50 w formie Na^+ roztwór zawierający UO_2^{+2} , Ln^{+3} i Na_2EDTA w środowisku o $pH = 5,8-6$ uzyskuje się całkowite rozdzielanie pary UO_2^{+2}/Ln^{+3} . Uran pozostaje na jonicie, natomiast pierwiastki ziem rzadkich przechodzą do wycieku.

Innym odczynnikiem kompleksującym, który umożliwia oddzielenie uranu przy $pH = 3$ od wielu pierwiastków na jonicie chelatującym Dowex A-1 [23], jest kwas 1,2-dwuamino-cykloheksano- N,N,N',N' -czteroocetowy. Zaadsorbowany UO_2^{+2} wymywa się najlepiej 5n HCl.

Bálint-Ambro przebadał węgierskie jonity chelatujące: Varion CH-1, Varion CH-2, Varion CH-3 i Varion CH-4 typu iminodwuocetowego [24] i wyznaczył współczynniki podziału pomiędzy jonitami Varion CH w formie Na^+ a niektórymi lantanowcami (Sm, Y, Eu, Gd) przy różnych wartościach pH .

Według danych firmy Chemolimpex [25] jonit Varion CH-5 wychwytuje kationy w przedziale $pH 5-9$. Jonity tego typu wykazują dużą se-



Ryc. 1. Elucja UO_2^{+2} z jonitu chelatującego Varion CH-5 za pomocą 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$

lektywność w stosunku do metali ciężkich. Celem niniejszej pracy było przebadanie warunków rozdziału jonów uranowych od jonów pierwiastków ziem rzadkich w zakresie pH 2—3,5 na jonicie chelatującym Varion CH-5 typu EDTA.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

Polarograf węgierskiej firmy Radelkis typ OH-102, pehametr LBS-63A produkcji polskiej, lampa rtęciowa Philips HPW. Kolumny szklane o wysokości 38 cm, ϕ 2 cm u dołu zaopatrzone w spiek szklany G2. Varion CH-5 — kationit chelatujący Chemolipex Węgry o ziarnie 0,3—1,2 mm. $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck NRF. H_2SO_4 cz.d.a. POCh Gliwice, CH_3COOH cz.d.a. Zakłady Chemiczne Oświęcim, HCl cz.d.a. Zakłady Azotowe Tarnów.

Tlenki lantanowców o składzie: Nd — 46,22%, Pr — 8,35%, Sm — 39,33% reszta La, Ce, Y i lantanowce ciężkie.

Uran oznaczono metodą polarograficzną opisaną w pracy poprzedniej [26]. Szybkość obsadzania oraz elucji była zawsze identyczna i wynosiła 0,4 ml/cm²/min.

WYNIKI I DYSKUSJA

Jonit Varion CH-5 przeprowadzono kolejno w formę wodorową 2n HCl , następnie w formę amoniową za pomocą 1n NH_3 , za każdym razem przemywając wodą destylowaną do zaniku w wycieku jonów Cl^- lub amoniaku. Tak przygotowanym jonitem wypełniono kilka kolumnienek szklanych o ϕ 2 cm, wysokość złoża w każdym wypadku wynosiła 34 cm. Na pierwszą z tych kolumnienek wprowadzono roztwór octanu lantanowców o zawartości 2,4 g/l o $\text{pH}=6,4$. Po przejściu 1200 ml tego roztworu w wycieku pojawiły się lantanowce, zatem w tych warunkach na jonicie obsadziły się lantanowce w ilości ok. 3 g Ln_2O_3 . Następnie przygotowano 4 roztwory mieszaniny octanów lantanowców + $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Każdy z tych roztworów zawierał 1 g Ln_2O_3 + 0,25 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ w 1 l. Wartości pH tych roztworów kolejno wynosiły 3,5, 3, 2,5, 2 i roztwory te przepuszczano na pozostałe kolumnienki. Wyniki uzyskane zestawiono w tab. 1. Jak wynika z tab. 1 przy $\text{pH}=2$ z roztworu octanowego UO_2^{+2} był całkowicie wychwytywany, natomiast lantanowce nie były sorbowane przez jonit. Przez te kolumnienki, oznaczone nr 1, 2, 3 i 4, przepuszczano kolejno po 5 l 0,25n, 0,5n, 0,75n i 1n CH_3COOH . W przypadku wymywania zostało stwierdzone, że 0,25n CH_3COOH wymywał lantanowce, 0,75n CH_3COOH wymywał bardzo silnie lantanowce, natomiast nie wymywał uranu. W przypadku zaś wymywania 1n CH_3COOH

Tabela 1

| Nr próbki | Jonit | Roztwór obsadzający | pH roztworu obsadz. | Roztwór obsadzający do przebiccia lantanowców ml | Obecność UO_2^{+2} w wycieku |
|-----------|----------------|---|---------------------|--|--------------------------------|
| 1 | Varion CH-5 | 1 g Ln_2O_3 + 0,25 g $UO_2(CH_3COO)_2$ · 2 H_2O | 3,5 | 400 | — |
| 2 | Varion CH-5 | | 3 | 280 | — |
| 3 | Varion CH-5 | | 2,5 | 120 | — |
| 4 | Varion CH-5 | | 2 | 30 | — |

Tabela 2

| Nr frakcji | Objętość frakcji ml | Stężenie UO_2^{+2} m $UO_2(CH_3COO)_2/1$ |
|---------------------------------|---------------------|--|
| 1 | 100 | — |
| 2 | 100 | $\sim 5,0 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | 100 | $8,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 100 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 100 | $2,7 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 100 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 7 | 100 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | 100 | $9,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 9 | 100 | $6,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 100 | $3,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 11 | 100 | $8,0 \cdot 10^{-5}$ |
| 12 | 100 | $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ |
| 13 | 100 | śląd |
| Zmiana roztworu na 1n H_2SO_4 | | |
| 14 | 200 | śląd |
| 15 | 200 | — |

pojawiały się śladowe ilości UO_2^{+2} przy końcu elucji lantanowców. Stwierdzono, że przez obsadzanie UO_2^{+2} na kationicie Varion CH-5 roztworów octanów o $pH = 2$ i następnie przemycie kolumny 1n CH_3COOH można oddzielić całkowicie lantanowce od UO_2^{+2} . Wraz z obniżaniem pH roztworu Ln^{+3} i UO_2^{+2} kierowanych na kolejne kolumny zauważono wyraźne zmniejszanie się pojemności jonowymiennej jonitu względem jonów UO_2^{+2} ; świadczy o tym przy $pH = 2$ trzykrotnie szersze na jonicie żółte pasmo UO_2^{+2} w porównaniu z pasmem, które uzyskano przy obsadzaniu przy $pH = 3,5$. Przebieg wymywania UO_2^{+2} z jonitu Varion CH-5 za pomocą mieszaniny 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$ przedstawiony jest na ryc. 1 i tab. 2.

Zostało stwierdzone, że zarówno mieszanina 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$, jak i 1n H_2SO_4 nie wymywały całkowicie UO_2^{+2} z jonitu Varion CH-5. W świetle lampy Philips HPW jonit Varion CH-5 obsadzony po wyeluwaniu UO_2^{+2} wykazuje słabo żółtą fluorescencję. Tej śladowej pozostałości UO_2^{+2} nie udawało się wymyć ani 3n H_2SO_4 , ani 0,25n $Na_2C_2O_4$, ani 0,1n Na_2EDTA , ani 2n $HCOOH$, ani 4,5n HCl , ani mieszaniną stęż. $HCl + +$ dioksan (1 : 1), ani 3n CH_3COONa , 1n $(NH_4)_2SO_4$ mieszaniną 1n $HCl + +$ 1n HNO_3 , wymywał je natomiast 4n HNO_3 , który powodował jednak zupełną destrukcję jonitu.

PIŚMIENNICTWO

1. Kennedy J., Davies R. V., Robinson B. K.: AERE, Rept C/R 1896 (1956).
2. Синявский В. Г.: Селективные иониты. Изд. „Техника”, Киев 1967.
3. Bayer E., Möllinger H.: Angew. Chem. 71, 426 (1959).
4. Marhol M.: Atom. Energy Rev. 4, 63 (1966).
5. Marhol M.: Rept. UJV 909/63 (1965).
6. Davies R. V., Kennedy J., Peckett J., Robinson B. K., Streeton R.: UKAEA Rept. AERE-R-5024 (1965).
7. Hubicki Z., Jusiak S.: Praca w przygotowaniu do druku.
8. Korkisch J., Ahluwalia S. S.: Anal. Chem. 37, 1009 (1965).
9. Sulcek Z., Povondra P.: Coll. Czechoslov. chem. Commun. 32, 3140 (1967).
10. Rosset R.: Bull. Soc. chim. Fr. 59 (1966).
11. Hubicki Z., Jusiak S.: Praca w przygotowaniu do druku.
12. Hubicki Z., Jusiak S.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 28, 393 (1973).
13. Bernhard H., Grass F.: Mikrochim. Acta 3926 (1966).
14. Petit J., Lumbroso R.: Compt. rend., 250, 2568 (1960).
15. Hubicki Z., Jusiak S.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 28, 413 (1973).
16. Trémillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. (tłum. z jęz. franc.). PWN, Warszawa 1970.
17. Либинсон Г. С.: Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. Изд. „Наука”, Москва 1969.
18. Kühn G., Hoyer E.: J. prakt. Chem. 35, 197 (1967); Z. anal. Chem. 228, 166 (1967).

19. Wolf F., Hauptmann R., Warnecke D.: Z. anal. Chem. **238**, 432 (1968).
20. Holdoway M. J., Lane E. S., Williams J. L.: Chem. Ind. **15**, 483 (1959).
21. Рябчиков Д. И., Палей П. Н., Михайлова З. К.: Ж. неорг. химии, **14**, 581 (1959); **15**, 88 (1960).
22. Кравczyk I.: Nukleonika **5**, 649 (1960).
23. Florence T. M., Farrar Y. J.: Anal. Chem. **35**, 1613 (1963).
24. Bálint-Ambro L.: 3rd Analytical Conference 24—29 August 1970, Budapest.
25. Katalog Varion Chemolimpex 1970.
26. Hubicki W., Hubicki Z., Jusiak S., Krupiński A.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **28**, 383 (1973).

РЕЗЮМЕ

Исследовалось влияние кислотности на сорбцию ионов лантанидов и ионов уранила из ацетатных растворов хелатным ионитом Varion CH-5.

Оказалось, что при $pH=2$ из ацетатных растворов уран сорбируется полностью, но ионы лантанидов ионитом не задерживаются. Если сорбцию вести при $pH > 2$, то адсорбированные лантаниды вымываются 0,5—1n CH_3COOH , а UO^{+2}_2 — смесью 1n $CH_3COOH+0,5n H_2SO_4$.

Авторы констатируют, что следы UO^{+2}_2 сорбируются ионитом необратимо и даже растворы 3n H_2SO_4 , 0,1n Na_2EDTA , 0,25n $Na_2C_2O_4$ и т. д. не элюируют его.

SUMMARY

The influence of pH on capture of the lanthanide and uranyl ions from acetate solutions by means of a chelating resin Varion CH-5 was investigated.

It was stated that at $pH = 2$ the uranyl ions are entirely taken out from acetate solutions while lanthanide ions are not retained by the resin. When the process of charging the column is carried out at $pH > 2$, the lanthanides absorbed will be eluted with 0,5—1n CH_3COOH solution, while UO_2^{+2} ions — with 1n $CH_3COOH+0,5n H_2SO_4$.

The authors have found out that traces of UO_2^{+2} are absorbed on this resin irreversibly and are not eluted even with 3n H_2SO_4 , 0,1n Na_2EDTA , 0,25n $Na_2C_2O_4$ etc.