

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

Włodzimierz HUBICKI, Barbara FRANK

**Oddzielanie itru od lantanowców lekkich metodą jonowymienną  
za pomocą NTA przy zastosowaniu kadmu jako jonu spowalniającego  
lub wypierającego**

Отделение иттрия от легких лантанидов ионообменным методом с помощью кадмия в качестве удерживающего либо вытесняющего иона

Separation of Yttrium from Light Lanthanons by Ion Exchange with NTA  
as an Eluent and Cadmium as a Retaining or Displacing Ion

W poprzednich naszych pracach [1, 2, 3] rozdzielano ziemie cerowe i itrowe metodą jonowymienną przy zastosowaniu kadmu jako jonu spowalniającego i roztworu soli amonowej kwasu nitrylotrójoctowego (NTA) lub nitrylotrójoctanu kadmu jako eluentu. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że itr zmienia swoje położenie zależnie od  $pH$  i składu rozdzielanej mieszaniny. Przy  $pH$  poniżej 3 oddziela się w pierwszych frakcjach razem z ziemiami ciężkimi, przy wyższych od 3 razem z gadolinem, a nawet samarem. Jest to związane prawdopodobnie z tym, że itr przy  $pH$  mniejszym od 3 tworzy z NTA kompleksy o większej trwałości niż z gadolinem, samarem i neodymem lub, że z obniżeniem  $pH$  elucji zmniejsza się znacznie powinowactwo jonów itrowych do jonitu sulfonowego na bazie polistyrenowej.

Celem niniejszej pracy było znalezienie warunków elucji, w których oddzielenie itru od neodymu i samaru za pomocą roztworów soli Cd—NTA osiągnie warunki optymalne.

Aby porównać efektywność rozdziałów jonowymiennych itru od samaru i neodymu za pomocą roztworu NTA pierwszą próbę elucji przeprowadzono przy zastosowaniu jako eluentu 1,5%  $NH_4$ —NTA przy użyciu kadmu jako jonu spowalniającego, następne elucje prowadzono przy użyciu roztworów Cd—NTA.



## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

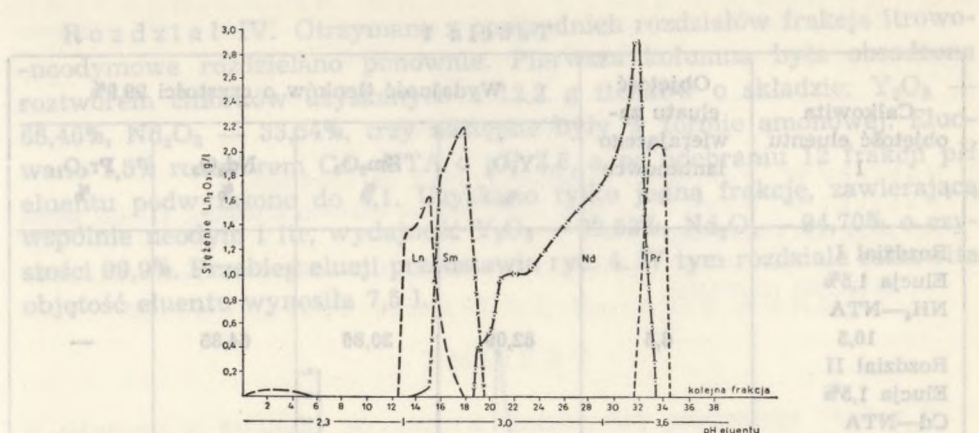
Pracowano na zestawie czterech kolumn o średnicy 2 cm wypełnionych Zerolitem 225X8 o wielkości ziarna 0,25—0,44 mm do wysokości 44 cm. Szybkość przepływu eluentu wynosiła 0,3 ml/min. (56 ml/cm<sup>2</sup> · godz.). Zbierano frakcje po 300 ml. Kontrolowano pH każdej frakcji. Analizę pierwiastków ziem rzadkich przeprowadzono spektrofotometrycznie i spektrograficznie.

Rozdział I. Pierwsza kolumna w formie Ln<sup>3+</sup> była obsadzona prawie obojętnym roztworem chlorków sporządzonym z 14,8 g tlenków o składzie: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> — 14,12%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 19,13%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 31,11%, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> — 10,81%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 16,14%, druga kolumna była w formie Cd<sup>2+</sup>, trzecia i czwarta w formie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, zatem stosunek długości kolumny obsadzonej ziemiami do długości drogi rozwijania się chromatogramu W wynosił 1 : 3. Elucję prowadzono 1,5% roztworem NH<sub>4</sub>—NTA, który przygotowano przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej odpowiedniej ilości kwasu i doprowadzenie amoniakiem do wartości pH 1,9. Po krótkim czasie z tego roztworu wytrącił się wolny kwas NTA, a roztwór nad osadem wykazywał pH 2,3. Przez ponowny dodatek amoniaku rozpuszczono osad i elucję prowadzono roztworem o pH 2,3. Po przepuszczeniu 3,8 l eluentu w kolumnie wytrąciło się trochę osadu, mimo to proces prowadzono dalej i dopiero od frakcji 12' podwyższono pH roztworu NH<sub>4</sub>—NTA do 3, a od frakcji 29 do 3,6.

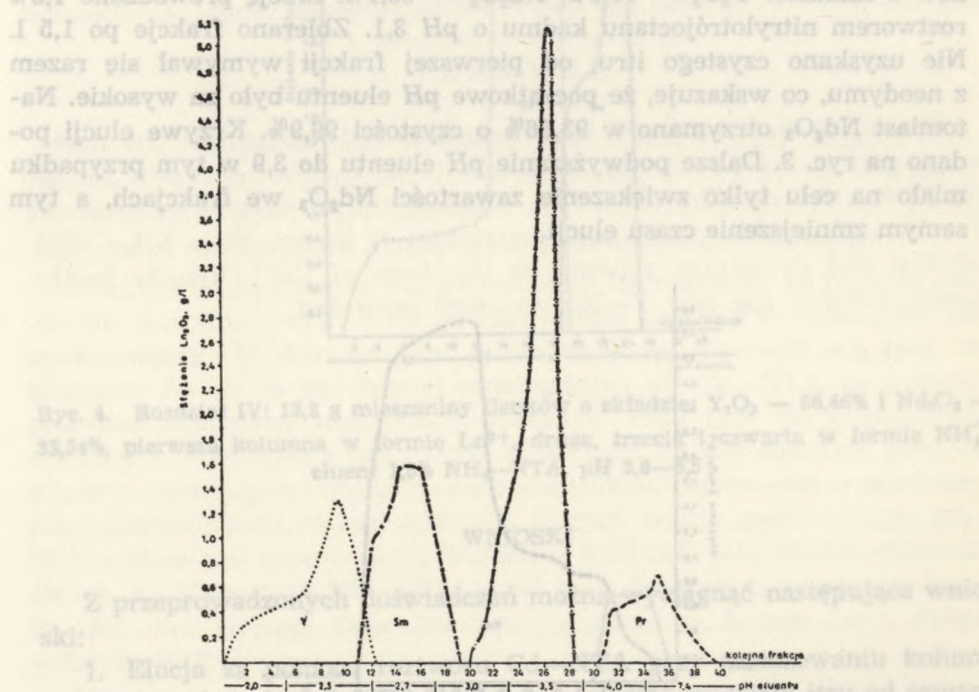
Pierwsze frakcje od 1 do 5 zawierały niewielkie ilości ciężkich lantanowców, którymi zanieczyszczone były pierwotne tlenki, następnie elucja ziem została zahamowana, wymywał się tylko kadm i dopiero we frakcji 13 przebił itr. Ogółem zużyto 10,5 l eluentu, ziemie rzadkie znajdowały się w 6,5 l eluatu. Pozostały w kolumnach lantan wymywano 1 N roztworem CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

Rozdział II. Pierwszą kolumnę obsadzono roztworem chlorków z mieszaniny tlenków o składzie: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> — 18,60%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 25,84%, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> — 7,63%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 32,50%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15,46%. Eluowano 1,5% roztworem nitrylotrójoctanu kadmu sporządzonym przez rozpuszczenie NTA i CdCl<sub>2</sub> w stosunku molarnym 1 : 1 w wyliczonej ilości w wodzie destylowanej, doprowadzając amoniakiem do odpowiedniej wartości pH. Trzy pozostałe kolumny były w formie amonowej. Jak zawsze przy elucji roztworem soli kadmowej i NTA lantanowce wymywały się natychmiast po rozpoczęciu procesu. W czasie rozdziału stopniowo podwyższano pH eluentu. Itr wymył się w pierwszych 12 frakcjach. Otrzymano tylko jedną frakcję mieszaną itrowo-samarową oraz całkowity rozdział Sm—Nd i Nd—Pr.

Przebieg elucji I i II przedstawiono odpowiednio na ryc. 1 i 2, a dane odnośnie obu rozdziałów w tab. 1.



Ryc. 1. Rozdział I: 14,8 g mieszaniny tlenków o składzie: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> — 14,12%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 19,13%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 31,11%, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> — 10,81%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 16,14%, pierwsza kolumna w formie Ln<sup>3+</sup>, druga w formie Cd<sup>2+</sup>, trzecia i czwarta w formie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; eluent 1,5% NH<sub>4</sub>—NTA, pH 2,3—3,6



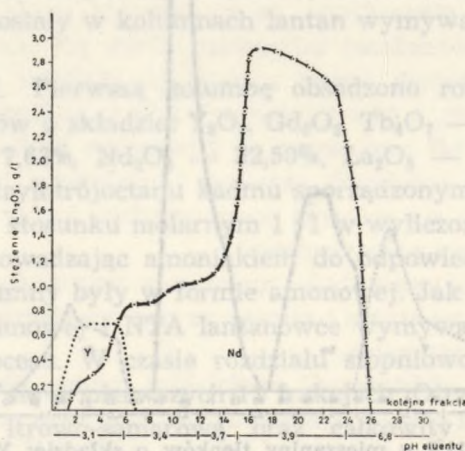
Ryc. 2. Rozdział II: 11,8 g mieszaniny tlenków o składzie: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> — 18,60%, Sh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 25,84%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 32,50%, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> — 7,63%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15,14%, pierwsza kolumna w formie Ln<sup>3+</sup>, druga, trzecia i czwarta w formie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; eluent 1,5% Cd—NTA, pH 2,0—7,4



Tabela 1

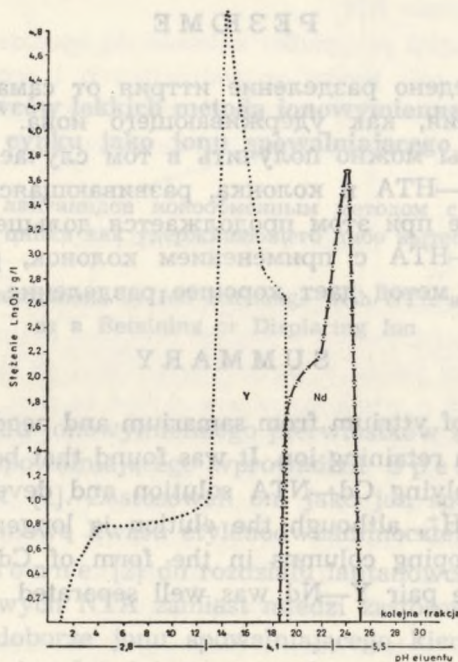
| Całkowita objętość eluentu l                              | Objętość eluatu zawierającego lantanowce l | Wydajność tlenków o czystości 99,9% |                                  |                                  |                                   |
|---|--|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|   |  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %     | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> % |
| Rozdział I<br>Elucja 1,5%<br>NH <sub>4</sub> -NTA<br>10,5 | 6,5  | 82,09                               | 30,86                            | 64,85                            | —                                 |
| Rozdział II<br>Elucja 1,5%<br>Cd-NTA<br>14,0              | 13,0                                       | 91,21                               | 55,50                            | 100,00                           | 91,80                             |

Rozdział III.  $\frac{1}{3}$  kolumny o długości 180 cm i średnicy 5 cm wypełnionej Zerolitem 225X8 w formie amonowej obsadzono prawie obojętnym roztworem chlorków, uzyskanym przez rozpuszczenie 53 g tlenków o składzie: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 11,9%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 88,1%. Elucję prowadzono 1,5% roztworem nitylotrójoctanu kadmu o pH 3,1. Zbierano frakcje po 1,5 l. Nie uzyskano czystego itru, od pierwszej frakcji wymywał się razem z neodymem, co wskazuje, że początkowe pH eluentu było za wysokie. Natomiast Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymano w 93,86% o czystości 99,9%. Krzywe elucji podano na ryc. 3. Dalsze podwyższanie pH eluentu do 3,9 w tym przypadku miało na celu tylko zwiększenie zawartości Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> we frakcjach, a tym samym zmniejszenie czasu elucji.



Ryc. 3. Rozdział III: 53 g mieszaniny tlenków o składzie: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 11,90% i Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 88,10%,  $\frac{1}{3}$  kolumny w formie Ln<sup>3+</sup>,  $\frac{2}{3}$  w formie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; eluent 1,5% Cd-NTA, pH 3,1—6,8

Rozdział IV. Otrzymane z poprzednich rozdziałów frakcje itrowo-neodymowe rozdzielano ponownie. Pierwsza kolumna była obsadzona roztworem chlorków uzyskanych z 12,2 g tlenków o składzie:  $Y_2O_3$  — 66,46%,  $Nd_2O_3$  — 33,54%, trzy następne były w formie amonowej. Eluowano 1,5% roztworem Cd—NTA o  $pH$  2,8, a po odebraniu 12 frakcji  $pH$  eluentu podwyższono do 4,1. Uzyskano tylko jedną frakcję, zawierającą wspólnie neodym i itr, wydajność  $Y_2O_3$  — 92,53%,  $Nd_2O_3$  — 94,70% o czystości 99,9%. Przebieg elucji przedstawia ryc. 4. W tym rozdziale całkowita objętość eluentu wynosiła 7,5 l.



Ryc. 4. Rozdział IV: 12,2 g mieszaniny tlenków o składzie:  $Y_2O_3$  — 66,46% i  $Nd_2O_3$  — 33,54%, pierwsza kolumna w formie  $Ln^{3+}$ , druga, trzecia i czwarta w formie  $NH_4^+$ ; eluent 1,5%  $NH_4$ —NTA,  $pH$  2,8—5,5

#### WNIOSKI

Z przeprowadzonych doświadczeń można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Elucja za pomocą roztworu Cd—NTA przy zastosowaniu kolumn rozwijających w formie  $NH_4^+$  daje lepsze wyniki rozdzielania itru od samaru i neodymu niż w przypadku elucji za pomocą roztworu soli amonowej NTA i zastosowaniu jako jonu spowalniającego kadmu. Jednak czas elucji przy użyciu nitrylotrójoctanu kadmu jest dłuższy.



2. Elucję należy rozpocząć 1,5% roztworem Cd—NTA o  $pH_1$  niższym niż 3, a następnie stopniowo podwyższać do  $pH_2$  4.

## PIŚMIENNICTWO

1. Hubicki W., Frank B.: Wiadomości chem. **23**, 497 (1969).
2. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **26/27**, 213 (1971/1972).
3. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **26/27**, 223 (1971/1972).

## РЕЗЮМЕ

В работе проведено разделение иттрия от самария и неодима в присутствии кадмия, как удерживающего иона. Установлено, что лучшие результаты можно получить в том случае, если будет применен раствор Cd—HTA и колонка, развивающаяся в форме  $NH_4^+$ , хотя элюирование при этом продолжается дольше, чем при элюенте: раствор  $NH_4$ —HTA с применением колонок, развивающихся в форме  $Cd^{2+}$ . Этот метод дает хорошее разделение пары Y—Nd.

## SUMMARY

The separation of yttrium from samarium and neodymium was made, using cadmium as a retaining ion. It was found that better results can be obtained when applying Cd—NTA solution and developing columns in the form of by  $NH_4^+$ , although the elution is longer, than  $NH_4$ —NTA solution and developing columns in the form of  $Cd^{2+}$ . Thanks to the former method, the pair Y—Nd was well separated.