

CHROM. 7007

BEITRAG ZUR TRENNUNG VON SELTENERDEN DURCH EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHIE MIT DI(2-ÄTHYLHEXYL)PHOSPHORSÄURE

II. VERHALTEN DER MATRIX UND IHR EINFLUSS AUF DIE MIKRO-KOMPONENTE

ECKHARD HERRMANN und HEINZ GROSSE-RUYKEN

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Dresden (D.D.R.)

und

WLADIMIR CHALKIN

Vereinigtes Institut für Kernforschung, Laboratorium für Kernprobleme, Dubna (U.d.S.S.R.)

(Eingegangen am 6. August 1973)

SUMMARY

A contribution to the separation of rare earths by extraction chromatography with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. II. The behaviour of the matrix and its influence on the behaviour of microcomponents

The use of extraction chromatography with undiluted di(2-ethylhexyl)phosphoric acid as the stationary phase for macro/micro separations of lanthanides has been studied.

Macro amounts of a rare earth element are retained on the column bed from weakly acidic solutions in the form of tris(dialkyl phosphates). By elution with diluted mineral acids an asymmetrical peak with a sharp front and a long tail is observed. The position A of the front, normalized to the unity di(2-ethylhexyl)phosphoric acid volume on the column, depends on the loading B (expressed in %) of the column with rare earth ions and on the partition coefficient D for this element in tracer concentration. This dependence can be expressed by the following equation:

$$\log A = \log D - 0.036 B - 0.15$$

The influence of the macro amount of the given rare earth element on the behaviour of the other lanthanides present in tracer concentration has also been investigated.

When the micro element has a lower atomic number than the macro element and $A_{\text{macro}}/D_{\text{micro}} \geq 1.5$, it is possible to isolate the tracer with a yield of more than 80% and with an enrichment factor of about 10%. But in this case the loading of the column should be no more than about 50% of the maximum column capacity.

In the opposite case, when the tracer has the higher atomic number, the isolation process of micro elements is less sensitive to the macro amount. In some cases

even the total column capacity could be used. But as a result of the tailing effects the enrichment factors are usually reduced to values of about 10^3 – 10^4 .

EINLEITUNG

In den letzten Jahren sind eine Reihe von praktischen Anwendungen der Extraktionschromatographie unter Verwendung von Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) als Extraktionsmittel zu Makro/Mikro-Trennungen der Seltenerden publiziert worden^{1–11}. Damit wurde eine Ergänzung zu den gebräuchlichen Ionenaustauschverfahren gefunden, da hierbei die Elemente in Reihenfolge ihrer Ordnungszahlen mit einem mittleren Trennfaktor von etwa 2.2 eluiert werden. Das bringt einige Vorteile für Trennungen, bei denen z.B. extrem geringe Seltenerdspuren aus einer Seltenerdmatrix mit höherer Ordnungszahl rasch in reiner Form isoliert werden sollen. Da sich die bisherigen Untersuchungen aber fast ausschliesslich mit Fragen der praktischen Anwendung der Extraktionschromatographie befassen, sollen in der vorliegenden Arbeit einige allgemeine Gesetzmässigkeiten dieses Verfahrens behandelt werden.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien

Wenn nicht besonders erwähnt, waren alle Reagenzien vom Reinheitsgrad "zur Analyse".

Als Trägermaterial diente Silicagel "für chromatographische Zwecke" vom VEB "Feinchemie Eisenach" (Eisenach, D.D.R.) sowie die sowjetischen Silicagele KSK Nr. 2 und KSK Nr. 2.5.

HDEHP wurde nach Peppard *et al.*¹² gereinigt.

Die verwendeten Seltenerdpräparate standen als "spektralreine" Oxide oder Metalle aus sowjetischer Produktion (Giredmet, Moskau, U.d.S.S.R.) sowie von der Firma Johnson, Matthey & Co (London, Grossbritannien) zur Verfügung. Wenn notwendig, wurden sie analog der für Erbium angegebenen Vorschrift¹ weiter gereinigt, so dass die Verunreinigungen kleiner als $10^{-4}\%$ waren.

Trägerfreie radioaktive Seltenerdpräparate wurden aus Spallationsprodukten, die bei der Bestrahlung von Tantaltargets am Synchrozyklotron des VIK Dubna entstehen, isoliert¹³.

Säulenfüllung

Die Säulenfüllungen wurden, wie ausführlich in der vorangegangenen Arbeit beschrieben¹⁴, durch direkte Beladung des hydrophobierten Silicagels mit HDEHP hergestellt.

Arbeitsvorschrift

Vor der Beladung wurde die Säulenfüllung mit 0.1 N HCl gewaschen. Die zu chromatographierende Probe wurde in der Regel in 0.1 N HCl auf die Kolonne gegeben. Dabei war die Seltenerd-Konzentration so zu wählen, dass unter Berücksichtigung der bei der Sorption frei werdenden Wasserstoffionen (siehe Gleichungen 3 und

6) die Gesamtacidität der Lösung nicht zu hoch wurde und noch ausreichend grosse Verteilungskoeffizienten für die zu sorbierenden Elemente gewährleistet waren. So wurde z.B. die Beladung der Kolonne mit Erbium aus 0.2 *M* Lösung, die 0.1 *N* an HCl war, durchgeführt. Bei Gadolinium betrugen die Konzentrationen 0.17 *M* bzw. 0.014 *M*. Nachdem mit etwas 0.1 *N* HCl nachgewaschen wurde, eluierte man mit Salzsäure entsprechender Konzentration. Die Arbeitstemperatur betrug, wenn nicht besonders erwähnt, 40°. Nach Abschluss der Trennung wurde die Kolonne zur Entfernung von verbliebenen Seltenerdspuren mit 6 *N* HCl gewaschen und durch Spülen mit 0.1 *N* HCl für den nächsten Versuch vorbereitet.

Das Eluat wurde in Abhängigkeit von der Säulengrösse (Säulendurchmesser von 2 bis 25 mm, Länge von 10 bis 400 mm) in Fraktionen zu 1 bis 100 Tropfen aufgefangen. Von jeder Probe wurde die Radioaktivität gemessen sowie der Gehalt an Seltenerden spektrophotometrisch mit Hilfe von Arsenazo I bestimmt^{15,16} oder komplexometrisch gegen Arsenazo III mit N,N-bis[2-(bis(carboxymethyl)amino)äthyl]-glycine (DTPA) titriert¹⁷.

Das freie Kolonnenvolumen wurde durch Titration mit Natronlauge gegen Methylorange ermittelt¹⁴.

Auswertung

Der Verteilungskoeffizient *D* lässt sich aus den Elutionskurven gemäss Formel 1 berechnen.

$$D = \frac{V - V_0}{V_s} \quad (1)$$

wobei *V* = Volumen bis zum Peakmaximum; *V*₀ = freies Kolonnenvolumen und *V*_s = HDEHP-Volumen auf der Kolonne.

Die Anzahl der theoretischen Böden *N* kann man aus der Halbwertsbreite der Peaks entsprechend Formel 2 erhalten.

$$N = 8 \ln 2 \left(\frac{V}{h} \right)^2 \quad (2)$$

wobei *h* = Breite des Peaks in seiner halben Höhe.

Die effektive Höhe eines theoretischen Bodens *H* ergibt sich aus der Bodenzahl *N* und der Länge der Kolonnenpackung *l* gemäss Gleichung 2a.

$$H = \frac{l}{N} \quad (2a)$$

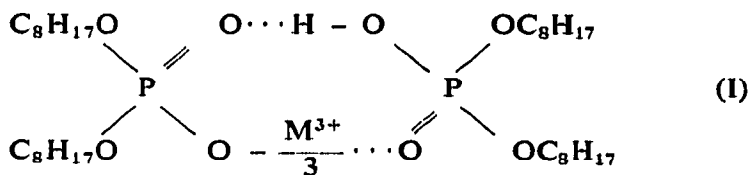
THEORETISCHES

Die HDEHP liegt wie andere Dialkylphosphorsäuren unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen dimerisiert vor¹². Die Extraktion von Seltenerdionen erfolgt bei HDEHP-Überschuss gemäss Reaktionsgleichung 3



wobei A = (C₈H₁₇O)₂POO⁻; o = organische Phase; w = wässrige Phase; M³⁺ = Seltenerd-Ion.

Dabei wird angenommen, dass sich ein Chelatkomplex der Struktur I bildet¹⁸.



Unter der Voraussetzung, dass keine anderen Komplexe gebildet werden und unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten, erhält man für den Verteilungskoeffizienten D die Beziehung 5.

$$D = \frac{[\text{M}(\text{HA}_2)_3]_{(o)}}{[\text{M}^{3+}]_{(w)}} = K \frac{[(\text{HA})_2]_{(o)}^3}{[\text{H}^+]_{(w)}^3} \quad (5)$$

wobei K die sich aus Gleichung 3 nach dem Massenwirkungsgesetz ergebende Extraktionskonstante ist, die in der Reihe der Lanthaniden regelmässig mit steigender Ordnungszahl anwächst.

Aus den Gleichungen 3 und 5 geht hervor, dass der Verteilungskoeffizient bei einer gegebenen HDEHP-Lösung mit steigender Beladung fällt, da sich dabei die Gleichgewichtskonzentration der Dialkylphosphorsäure vermindert.

Bei höheren Seltenerdionkonzentrationen in der wässrigen Phase kann die organische Phase mehr Seltenerd-Ionen aufnehmen als ihrer Kapazität nach Gleichung 3 entspricht. Dabei kann eine bei Extraktionsprozessen sehr unerwünschte dritte, gelartige Phase gebildet werden, die sich auch in der Extraktionschromatographie störend bemerkbar machen kann. Nach Peppard *et al.*¹⁹ entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, indem das Wasserstoffion in Formel I durch $\text{M}^{3+}/3$ ersetzt wird.



Die unter Annahme eines MA_3 -Komplexes berechnete Kapazität der Säulenfüllung einer extraktionschromatographischen Kolonne soll hier als theoretische Maximalkapazität bezeichnet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Verhalten der Makrokomponente

Seltenerdionen werden aus 0.1 *N* salzsaurer Lösung von einer HDEHP-Silicagel-Säule in Form einer scharf begrenzten, gut sichtbaren Zone sorbiert. Die Erbiumzone erscheint rosa; Gadolinium, Dysprosium und Yttrium heben sich hell von der Umgebung ab. Die Kolonnenpackung verfestigt sich bei der Beladung, und der Strömungswiderstand für die wässrige Lösung steigt an. Um die Strömungsgeschwindigkeit konstant zu halten, muss der Überdruck um etwa 10% erhöht werden.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, wird für die Sorption der Seltenerdionen gewöhnlich ein grösserer Teil der Kolonne benötigt, als entsprechend der theoretischen Maximalkapazität für die Bildung des MA_3 -Polymers erforderlich wäre.

Das ist einmal kinetisch bedingt. Je höher nämlich die Temperatur und je kleiner der Kornradius des verwendeten Silicagels ist, um so kürzer ist im allge-

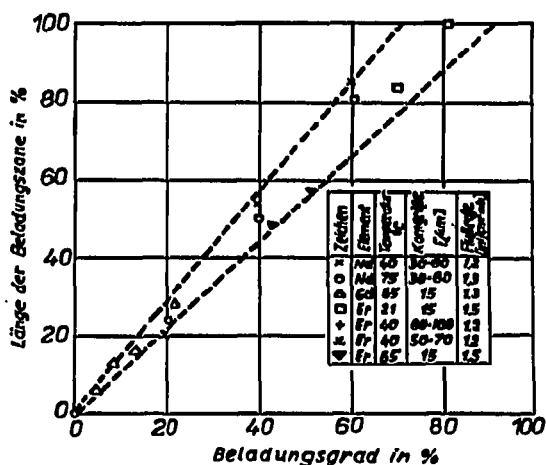


Fig. 1. Relative Länge der Beladungszone in Abhängigkeit vom Beladungsgrad einer mit unverdünnter HDEHP getränkten extraktionschromatographischen Kolonne. Zusammensetzung der Ausgangslösung: $[M^{3+}] = 0.2 M$; $HCl = 0.1 M$.

meinen die beobachtete Beladungszone. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Poren des Silicagels durch die Bildung von festem Seltenerd-Dialkylphosphorsäuregel verschlossen werden. Auf diese Weise wird die Absättigung des weiter im Inneren des Kornes befindlichen Extraktionsmittels mit Lanthanid-Ionen wesentlich erschwert.

Andererseits kann festgestellt werden, dass bei gleicher Säurekonzentration der Ausgangslösung die Beladungszone für leichte Lanthanide grösser ist als für schwere, was deutlich an den Beispielen Neodym und Erbium in Fig. 1 zu sehen ist. Das weist auf eine unterschiedliche Gleichgewichtseinstellung der Reaktion 6 für diese Elemente hin. Aus allgemeinen Überlegungen sollte die Beladungszone umso kürzer sein, je höher die Ordnungszahl des Elementes und geringer die Acidität der Lösung ist.

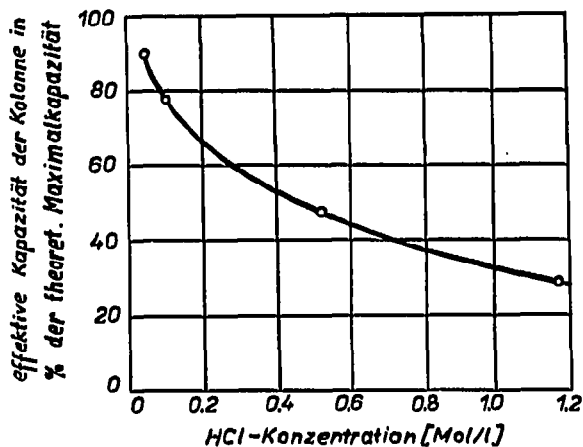


Fig. 2. Relative effektive Kolonnenkapazität für Gadolinium bei konstantem Gadoliniumgehalt der Ausgangslösung von 40 g/l in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration.

Für ein gegebenes Element hängt bei konstanter Metallionenkonzentration der Ausgangslösung (z.B. 40 mg/ml) die maximal von der Kolonne sorbierte Seltenerdmenge stark von der Säurekonzentration der wässrigen Lösung ab. Das ist in Fig. 2 am Beispiel von Gadolinium gezeigt. Um eine vollständige Beladung der HDEHP-Phase mit Gadolinium zu erreichen, wäre ein $\text{pH} > 2$ erforderlich.

Belädt man eine gegebene Kolonne mit steigender Menge eines Seltenerdmetalls, so ist bei der Elution eine regelmässige Veränderung der Peakposition und -form zu beobachten. In Fig. 3 sind die Elutionskurven für Gadolinium bei verschiedenen Gadoliniummengen dargestellt. Die gestrichelte Kurve gilt für trägerfreies, radioaktives Gadolinium. Es ist zu sehen, dass mit steigender Beladung der Kolonne der Peak vorverlagert wird und eine asymmetrische Form mit immer steiler werdender Vorderfront und immer langgezogenerer Rückseite annimmt.

Das ist erklärlich, wenn man bedenkt, dass der Verteilungskoeffizient eines Lanthanidions mit steigender Beladung der organischen Phase abnimmt (siehe oben), d.h. $(\partial D/\partial c) < 0$ ist. Dadurch wandern grosse Seltenerdmenen schneller als kleine.

Die Vorderfront des Peaks ist selbstschärfend. Eilt nämlich eine kleine Menge Substanz der Hauptmenge voraus, so kommt sie in Bereiche geringerer Seltenerd-

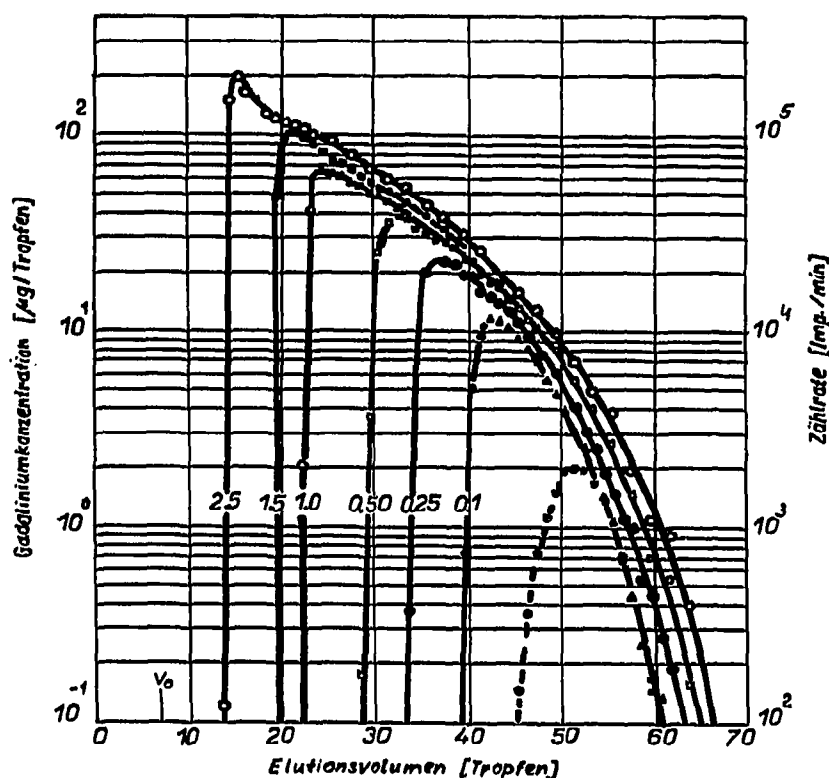


Fig. 3. Elutionskurven für Gadolinium in Abhängigkeit vom Beladungsgrad der Kolonne. Gestrichelte Kurve: trägerfreies $^{146,149}\text{Gd}$. Ausgezogene Kurven für folgende Beladungsgrade: 0.8% (0.1 mg), 2.0% (0.25 mg), 4.1% (0.5 mg), 8.2% (1.0 mg), 12.3% (1.5 mg) und 20.5% (2.5 mg Gd). Kolonnenpackung: 68×2.2 mm I.D.; Silicagel KSK Nr. 2.5 ($15 \mu\text{m}$) mit 0.6 ml HDEHP/g Silicagel; Eluent: 0.87 M HCl; Flussrate: $1.3 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

konzentration und damit höherer Verteilungskoeffizienten. Das bedeutet, dass sie sich nun langsamer fortbewegt und von der Hauptmenge wieder eingeholt wird.

Entsprechendes gilt für die Schwanzbildung des Peaks. Ein einmal zurückgebliebener Anteil der Substanz bewegt sich immer langsamer fort, da er in Bereiche mit immer höherem Verteilungskoeffizienten gerät, der begrenzt wird durch den Verteilungskoeffizienten des trägerfreien radioaktiven Elementes.

Wichtig für die praktische Trennung von Seltenerden ist die Kenntnis des Volumens, bei dem die Konzentration der Makrokomponente im Eluat eine gegebene Grösse (hier $10^{-6} M$) überschreitet und das als "Elutionsbeginn" bezeichnet werden soll. In Fig. 4 ist der Logarithmus des Elutionsbeginns für die Elemente Erbium, Gadolinium und Yttrium in Abhängigkeit vom Beladungsgrad der Kolonne aufgetragen. Um eine von der gegebenen Kolonnendimension unabhängige Grösse zu erhalten, wurde der Elutionsbeginn in Analogie zum Verteilungskoeffizienten nach Gleichung 7 normiert.

$$A = \frac{V_A - V_0}{V_s} \quad (7)$$

wobei A = normierter Elutionsbeginn, V_A = Elutionsbeginn, V_0 = freies Kolonnen-volumen und V_s = Volumen der stationären HDEHP-Phase.

Zum Vergleich ist der Verteilungskoeffizient für Tracermengen der untersuchten Elemente mit eingezeichnet. Bei Beladungen von etwa 3 bis 25% der theoretischen Maximalkapazität können durch die experimentellen Punkte Geraden gelegt werden, die unabhängig vom untersuchten Element und der verwendeten Säurekonzentration annähernd parallel verlaufen. Ausserdem schneiden die auf den Beladungsgrad 0% extrapolierten Geraden die Ordinate immer in annähernd gleichem Abstand vom Verteilungskoeffizienten für Tracerkonzentrationen, so dass man die Abhängigkeit des normierten Elutionsbeginns A vom Beladungsgrad der Kolonne B (in Prozent der theoretischen Maximalkapazität) durch die empirische Gleichung 8 ausdrücken kann.

$$\log A = \log D - 0.15 - 0.036 B \quad (8)$$

Mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeit kann man das Elutionsverhalten von Makromengen nicht näher untersuchter Seltenerden einfach abschätzen. So wurde z.B. für Dysprosium mit Hilfe von Gleichung 8 bei einem Beladungsgrad von 20.5% und Verwendung von 1.70 M HCl als Elutionsmittel* $A = 1.70$ berechnet. Das Kontroll-experiment ergab $A = 1.73$.

Durch Einsetzen von Gleichung 5 in Gleichung 8 ergibt sich ferner, dass bei konstantem Beladungsgrad $A = D \cdot \text{Konst.}$ gilt und damit der normierte Elutionsbeginn umgekehrt proportional der dritten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration sein muss. Tatsächlich zeigt ein Versuch mit Gadolinium, dass beim Auftragen von $\log A$ gegenüber $\log [H^+]$ eine Gerade mit einer Neigung von etwa -3 erhalten wird (Fig. 5).

Abtrennung von Spuren mit kleinerer Ordnungszahl als die Matrix

Bei der Abtrennung von Lanthanidspuren mit kleinerer Ordnungszahl (d.h. mit grösserem Ionenradius) als die Seltenerdmatrix beeinflusst der Beladungsgrad der

* Unter den gegebenen Bedingungen beträgt für Tracermengen Dysprosium $D = 13.2$ (Lit. 17).

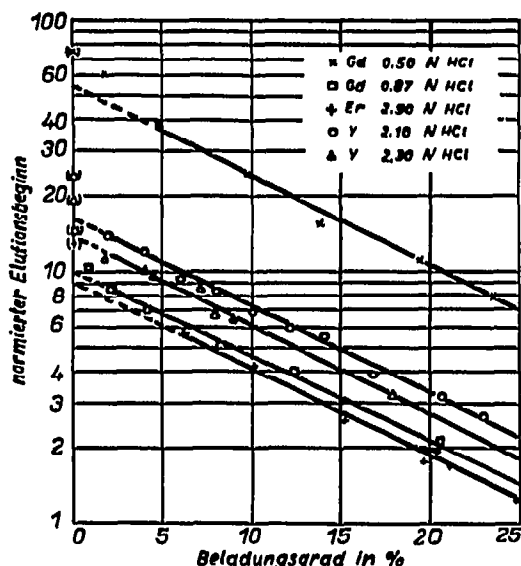


Fig. 4. Abhängigkeit des normierten Elutionsbeginns A vom Beladungsgrad der Kolonne. Die eingeklammerten Punkte auf der Ordinate entsprechen den Verteilungskoeffizienten der trägerfreien radioaktiven Elemente bei der entsprechenden Säurekonzentration.

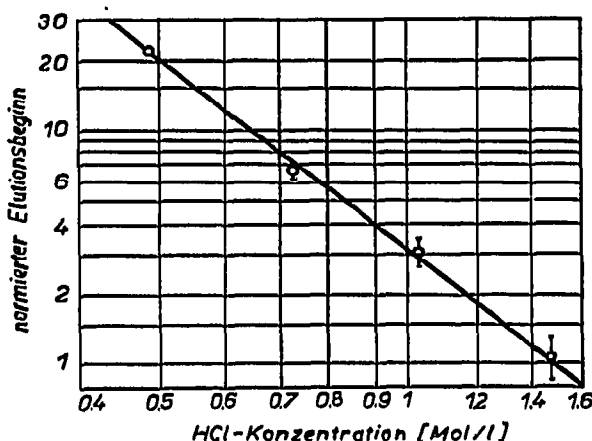


Fig. 5. Abhängigkeit des normierten Elutionsbeginns für Gadolinium von der Wasserstoffionenkonzentration des Elutionsmittels (Beladungsgrad 12.4%).

Kolonne weder die Lage des Mikrokomponentenpeaks, ausgedrückt durch den Verteilungskoeffizienten D , noch die aus der Peakhalbwertsbreite berechnete theoretische Bodenhöhe H , solange noch keine Überlappung der Elutionsbänder eintritt. Praktisch bedeutet das, dass im Interesse einer schnellen und sauberen Trennung bei einem $D_{\text{Mikro}} = 1.5 \pm 0.5$ das Verhältnis 9 eingehalten werden muss.

$$\frac{A_{\text{Makro}}}{D_{\text{Mikro}}} \geq 1.5 \quad (9)$$

wobei A_{Makro} = normierter Elutionsbeginn der Makrokomponente und D_{Mikro} = Verteilungskoeffizient der Mikrokomponente bei Abwesenheit der Makrokomponente.

Am Beispiel der Abtrennung von Terbiumspuren aus Erbium sei das näher erläutert.

Je grösser der Beladungsgrad der Kolonne mit Erbium, d.h. je kleiner das Verhältnis $A_{\text{Er}}/D_{\text{Tb}}$ ist, desto geringer ist der Abstand zwischen den Peaks der zu trennenden Elemente und um so mehr verstärkt sich eine gewisse Schwanzbildung des Mikrokomponentenpeaks. Wie aus Fig. 6 zu entnehmen ist, bleiben aber der Verteilungskoeffizient und die Bodenhöhe zunächst unverändert. Beim Überschreiten eines Beladungsgrades von etwa 21 % ($A_{\text{Makro}}/D_{\text{Mikro}}$ wird kleiner als 1.5) beginnen sich die beiden Peaks zu überlappen, wobei der Terbiumpeak infolge von Verdrängungseffekten immer weiter vorverlagert wird. Der Verteilungskoeffizient und die "Bodenhöhe" nehmen dabei ab. Im Grenzfall, bei hohem Beladungsgrad, werden beide Ele-

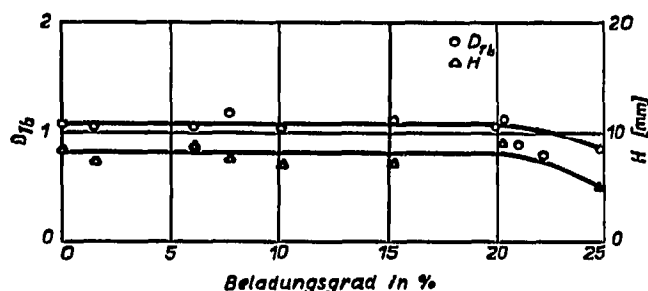


Fig. 6. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D und der theoretischen Bodenhöhe H für Terbium vom Beladungsgrad der Kolonne mit Erbium. Kolonne: 480×25 mm I.D.; Silicagel Eisenach (0.08–0.1 mm) mit 0.6 ml HDEHP/g Silicagel; Elutionsmittel: 3.0 M HCl; Temperatur: 40° ; Flussrate: $0.8 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

mente in einem gemeinsamen Peak eluiert, und es ist lediglich eine gewisse Terbium-anreicherung in der Vorderfront zu beobachten.

Hauptursache für die Schwanzbildung des Mikrokomponentenpeaks ist der Einbau von Terbium in das sich bei der Beladung aus schwach saurer Lösung bildende Erbium–HDEHP-Polymer. An die wässrige Phase kann das Spurenelement nur in dem Masse wieder abgegeben werden, wie das Polymer zerstört wird.

Der Bildung der gelartigen Phase kann man entgegenwirken, indem man das zu trennende Gemisch aus Lösungen mit höherer Wasserstoffionenkonzentration sorbiert⁸. Jedoch besteht hier die Gefahr, dass ein Teil der Substanz durch die Kolonne durchbricht.

Da die Mikrokomponente in das Polymer MA_3 mit eingebaut wird, ist für eine qualitativ gute Trennung die Erfüllung der Bedingung 9 zwar notwendig, aber nicht hinreichend. Selbst in Fällen, wo $A_{\text{Mikro}}/D_{\text{Mikro}} \gg 1.5$ ist, z.B. bei der Abtrennung von Nd und leichter Lanthanide aus Thulium, kann man den Beladungsgrad nicht über 50% treiben, da für eine entsprechende Trennung der Übergang des Polymers MA_3 in die Verbindung $\text{M}(\text{HA}_2)_3$ erforderlich ist.

Für Lanthanidpaare, deren Ordnungszahldifferenz nicht allzu gross ist, gestatten die Beziehungen 8 und 9 jedoch die maximale Beladung, bei der man noch eine ausreichend gute Trennung erzielen kann, abzuschätzen. Speziell für die Abtrennung von Terbium aus Erbium ergibt sich ein $B_{\text{max.}} = 21\%$. Bei diesem Beladungsgrad liessen sich bis zu 80% des Terbiums, das im Erbium als Kernreaktionsprodukt oder als Verunreinigung vorhanden war, von der Matrix abtrennen. Der Restgehalt an Erbium im Terbium, bezogen auf die eingesetzte Menge, überschritt dabei nicht $2 \cdot 10^{-4}\%$ (Lit. 1 und 6).

Dass nicht die gesamte Kolonnenkapazität für die Beladung ausgenutzt werden kann, stellt eine gewisse Unzulänglichkeit der extraktionschromatographischen Trennung von Seltenerden mit HDEHP als stationäre Phase dar. Dafür erreicht man aber relativ kurze Trennzeiten, indem man mit hohen Elutionsgeschwindigkeiten und mit kleinen Verteilungskoeffizienten arbeiten kann. Der Trennprozess ist praktisch nach Elution von zwei bis drei freien Kolonnenvolumen beendet.

In der Literatur wird berichtet, dass eine Abtrennung von Terbiumspuren aus Erbium angeblich bis zu 90%iger Beladung der Kolonne möglich sei^{3,20}. Wir wiederholten das beschriebene Experiment, markierten die Matrix Erbium jedoch

nicht radioaktiv, sondern verwendeten nur radioaktives Terbium in trägerfreier Form. Sowohl radiometrisch als auch durch Titration des Erbium im Eluat mit Diäthylen-triaminpentaessigsäure gegen Arsenazo III¹⁷ wurden zwei Peaks gefunden (Fig. 7). Der erste Peak entsteht durch Durchbruch eines Teils der Seltenerdionen während des Beladungsprozesses. Die effektive Kolonnenkapazität beträgt auf Grund der hohen Säurekonzentration der Ausgangslösung von 1.1 M HNO₃ nämlich nur noch etwa 75 % der theoretischen Maximalkapazität. Bei der nachfolgenden Elution mit 1.1 M HNO₃ ist der Austausch des Terbium zwischen der mobilen und stationären Phase stark behindert, da es in die gelartige Erbium-HDEHP-Phase mit eingebaut wurde. Deshalb beobachtet man in der Elutionskurve ein Minimum. Den zweiten Peak erhält man durch Elution der Seltenerdionen mit einer Lösung hoher Wasserstoffionenkonzentration. Von einer Trennung der Elemente kann hier also nicht die Rede sein.

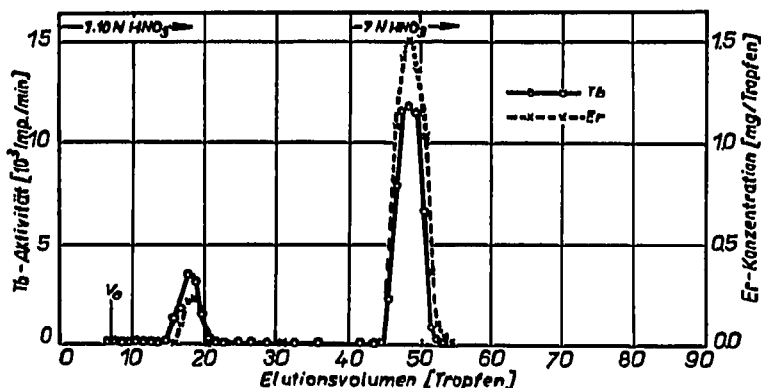


Fig. 7. Elution von Makromengen Erbium und trägerfreiem radioaktivem Terbium. Kolonne: 74×2.2 mm I.D. Hyflo Supercel (152 mg) mit 59.7 mg HDEHP; Ausgangslösung: 0.18 M Er, 1.1 M HNO₃; Beladungsgrad: 84 % der theoretischen Maximalkapazität; Eluent: 1.1 M HNO₃ bzw. 7 M HNO₃; Flussrate: $0.6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$; Zimmertemperatur.

Analoge Ergebnisse, die das bestätigen, sind auch von Michailitschenko und Pimenowa⁹ angeführt. Selbst bei nur 50%iger Beladung der Kolonne mit Yttrium, das sich im diskutierten System sehr ähnlich wie Erbium verhält, ist eine saubere Abtrennung von Terbiumspuren nicht möglich.

Sochacka und Siekierski³ kamen dadurch zu einer Fehlinterpretation ihrer Ergebnisse, dass sie beide Elemente radioaktiv markierten und lediglich die integrale Radioaktivität des Eluats gemessen haben.

Abtrennung von Spuren mit grösserer Ordnungszahl als die Matrix

Bei der Abtrennung von Spuren mit höherer Ordnungszahl (kleinerem Ionenradius) als der Hauptbestandteil eines Lanthanidgemisches, hat die Anwesenheit der Makrokomponente einen wesentlich geringeren Einfluss auf das Verhalten der Mikrokomponente als im umgekehrten Fall. Da hier die Spur gegenüber der Matrix einen grösseren Verteilungskoeffizienten aufweist, wird sie trotz Bildung des Seltenerd-HDEHP-Polymers bei der Beladung in der obersten Zone der Kolonnenpackung

sorbiert, indem sie die weniger fest gebundenen Ionen der Makrokomponente aus dem Komplex verdrängt. Bei der anschliessenden Elution eilt der Hauptbestandteil der Spur voraus. Deshalb beeinflusst die anfängliche Bildung der gelartigen Phase sowohl die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung als auch die Lage des Gleichgewichts zwischen der mobilen und stabilen Phase nur sehr gering.

Für trägerfreies Europium z.B. sind erst bei einem Beladungsgrad der Kolonne mit Neodym von über 40 % eine Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten sowie ein Anwachsen der theoretischen Bodenhöhe feststellbar. Bei geringeren Beladungsgraden erscheint der Europiumpeak in gleicher Lage und Form wie bei der Elution des reinen, trägerfreien Elementes.

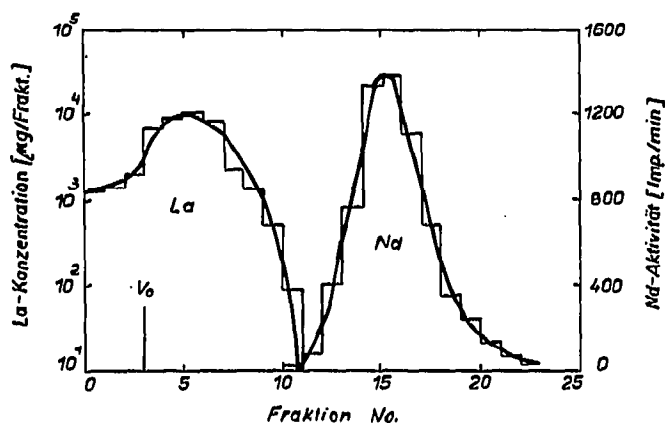


Fig. 8. Abtrennung von Neodymspuren aus 160 mg Lanthan Kolonne: 32×12.6 mm I.D. Silicagel Eisenach (0.06–0.08 mm) mit 0.88 ml HDEHP; Eluent: 0.45 M HCl; Flussrate: $0.7 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$; Temperatur: 75° .

In Fig. 8 ist die Abtrennung von Neodym aus Lanthan gezeigt. Die eingesetzte Lanthanmenge übersteigt dabei die theoretische Maximalkapazität der Kolonne um etwa 30 %. Etwa 60 % der aufgegebenen Lanthanmenge passieren bereits bei der Beladung aus 0.1 M HCl die Kolonne. Der Rest der Matrix lässt sich mit 0.45 M HCl auswaschen. Das Neodym kann auf diese Weise innerhalb von 30 min mit 90 %iger Ausbeute und einem Restgehalt, bezogen auf die eingesetzte Menge, von $3 \cdot 10^{-2} \%$ Lanthan erhalten werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Bei der Trennung von Lanthaniden durch Extraktionschromatographie mit unverdünnter HDEHP als stationäre Phase beeinflusst die Makrokomponente eines Gemisches, in dem ein Element um fünf bis sechs Grössenordnungen mehr enthalten ist als die anderen, die Elution der Spurenbeimengungen unterschiedlich je nachdem, ob letztere eine kleinere Ordnungszahl (grösseren Ionenradius) haben als der Hauptbestandteil oder eine grössere (kleineren Ionenradius).

Im ersten Fall ist eine saubere Trennung nur bei teilweiser Beladung der Kolonne möglich, da das Mikroelement bei der Beladung in das Seltenerd-HDEHP-Polymer des Makroelementes mit eingeschlossen wird. Je grösser die Ordnungs-

zahldifferenz der zu trennenden Elemente ist, desto höher kann man im allgemeinen den Beladungsgrad der Kolonne wählen, maximal jedoch nur etwa 50%. Bei optimalen Trennbedingungen sind die erzielbaren Anreicherungsfaktoren für die Selten erdspanen nicht schlechter als 10^6 .

Im zweiten Fall, bei der Abtrennung von Spuren mit höherer Ordnungszahl als die Matrix, hängt der optimale Beladungsgrad zwar ebenfalls von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Es gibt jedoch nicht in dem Sinne, wie oben, eine maximal zulässige Beladung. Gute Trennungen kann man bis zur Ausnutzung der gesamten Kolonnenkapazität erzielen. Jedoch sind die Anreicherungsfaktoren hier um zwei bis drei Grössenordnungen geringer, da der "Schwanz" des Peaks der Makrokomponente, die ja als erste eluiert wird, die Fraktion der Mikrokomponenten verunreinigt.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Makro/Mikro-Trennung von Lanthaniden wird die Anwendung der Extraktionschromatographie mit HDEHP als stationäre Phase diskutiert.

Makromengen von Lanthaniden werden aus schwach saurer Lösung als Tris-(dialkylphosphate) auf der Kolonne sorbiert. Bei der Elution zeigen die Peaks eine scharfe Vorderfront und eine langgezogene Rückseite. Die Position der Vorderfront A , normiert auf die Volumeneinheit an Extraktionsmittel, hängt von der prozentualen Beladung der Kolonne mit Seltenerdionen B und dem Verteilungskoeffizienten D desselben Elementes in Tracerkonzentration gemäss $\log A = \log D - 0.036 B - 0.15$ ab.

Spuren mit kleinerer Ordnungszahl als die Matrix können mit Ausbeuten $\geq 80\%$ und einem Anreicherungsfaktor von ungefähr 10^6 abgetrennt werden, wenn $A_{\text{Makro}}/D_{\text{Mikro}} \geq 1.5$ ist. Der maximal zulässige Beladungsgrad der Kolonne beträgt bei derartigen Trennungen etwa 50%.

Weniger empfindlich gegenüber dem Beladungsgrad der Kolonne ist die Abtrennung von Spuren mit höherer Ordnungszahl als die Matrix. In einigen Fällen ist die Trennung bei vollständiger Ausnutzung der Kolonnenkapazität möglich. Auf Grund der Schwanzbildung des Makrokomponentenpeaks betragen die Anreicherungsfaktoren jedoch nur 10^3 – 10^4 .

LITERATUR

- 1 E. Herrmann, H. Grosse-Ruyken, N. A. Lebedew und W. A. Chalkin, *Radiochimica*, 6 (1964) 756.
- 2 B. Kotlinska-Filipek und S. Siekierski, *Nukleonika*, 8 (1963) 607.
- 3 R. J. Sochacka und S. Siekierski, *J. Chromatogr.*, 16 (1964) 376.
- 4 H. Grosse-Ruyken und J. Bosholm, *Kernenergie*, 8 (1965) 224.
- 5 H. Grosse-Ruyken, J. Bosholm und G. Reinhard, *Isotopenpraxis*, 1 (1965) 124.
- 6 J. Bosholm, H. Grosse-Ruyken, N. A. Lebedew, E. Herrmann und V. A. Khalkin, *International IUPAC-Congress, 20th, Moscow, July 1965*, E 93.
- 7 M. G. Semskowa, N. A. Lebedew, Sch. G. Melamed, O. F. Saunkin, G. W. Suchow, W. A. Chalkin, E. Herrmann und G. I. Schmanenkowa, *Zavod. Lab.*, 33 (1967) 667.
- 8 G. I. Schmanenkowa, M. G. Semskowa, M. G. Melamed, G. P. Pleschakowa und G. W. Suchow, *Zavod. Lab.*, 35 (1964) 897.
- 9 A. I. Michailitschenko und R. M. Pimenowa, *Zh. Priklad. Khim. (Leningrad)*, 42 (1969) 1010.

- 10 M. T. Riccato und G. Herrmann, *Radiochimica Acta*, 14 (1970) 107.
- 11 E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, D. J. Henderson und D. E. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3255.
- 12 D. F. Peppard, I. R. Ferraro und G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 231 ; 4 (1957) 371.
- 13 M. Vobecky und A. Maštálka, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 709.
- 14 E. Herrmann, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 498.
- 15 J. S. Fritz, M. J. Richard und W. I. Laue, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1776.
- 16 A. F. Kuteinikow, *Zavod. Lab.*, 24 (1958) 1050.
- 17 E. Herrmann, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, Dresden, 1966.
- 18 D. F. Peppard, G. W. Mason, W. I. Driscoll und R. I. Sironen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 276.
- 19 D. F. Peppard, in F. H. Spedding and A. H. Daane (Herausgeber), *The Rare Earths*, Wiley, New York, London, 1961, S. 38–54.
- 20 B. Tomazic und S. Sikiński, *J. Chromatogr.*, 21 (1966) 98; Fussnote S. 99.