

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАГЕНТА В СОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

© 2024 г. К. С. Бобровская^а, Р. А. Кузнецов^{а, *}, М. Н. Лисова^а, А. Н. Фомин^а

^аНаучно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы Ульяновского государственного университета, 432000, Ульяновск, Университетская наб., д. 1, корп. 4

*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Получена 11.03.2024, после доработки 23.07.2024, принята к публикации 23.07.2024

Изучено влияние содержания экстрагента на эффективность разделения иттербия и лютеция из азотно-кислых растворов для сорбента, изготовленного импрегнированием смолы Prefilter моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты. Показано, что коэффициенты распределения Yb и Lu и коэффициенты их удержания в колонке увеличиваются по мере увеличения содержания экстрагента. При концентрации азотной кислоты 1.5 моль/л эффективное разделение Yb и Lu обеспечивается сорбентом, содержащим не менее 40 мас% экстрагента. При разделении равных количеств Yb и Lu (по 0.5 мг) в колонке с 10 см³ сорбента при скорости элюирования 1 мл/мин и температуре 50°C выход лютеция в очищенную фракцию превышает 85%. При этом относительное содержание Yb во фракции Lu составляет менее 0.14% (1 атом Yb на 700 атомов Lu).

Ключевые слова: экстракционная хроматография, лютеций, иттербий, разделение, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, смола Prefilter.

DOI: 10.31857/S0033831124050066

ВВЕДЕНИЕ

Для экстракционно-хроматографического разделения РЗЭ часто используют сорбенты, содержащие кислые фосфорорганические экстрагенты, такие как ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) или ди(2,4,4-триметил-1-пентил)фосфиновая кислота, известные под торговыми марками LN, LN2 и LN3 (производитель фирма EiChrom, США) [1] или ТК211, 212, 213, содержащие их смеси (производитель – фирма Triskem International, Франция) [2]. Высокая эффективность и коммерческая доступность обусловили популярность перечисленных сорбентов, особенно LN и LN2, превратив их в рутинный инструмент для выделения, разделения и очистки РЗЭ при наработке небольших экспериментальных партий радионуклидов, как правило, в исследовательских целях [1–4].

Базовые характеристики перечисленных выше сорбентов частично описаны в работах [5–7], где приведены их физические характеристики, показаны зависимости коэффициентов распределения лантанидов и факторов удержания РЗЭ от кислотности растворов, температуры и скорости пропускания растворов через колонку. Эти данные могут быть использованы для разработки соответствующих

методик экстракционно-хроматографического разделения элементов. В то же время, влияние массовой доли экстрагента на эффективность разделения элементов сорбентами LN и ТК не исследовалось.

Относительно недавно в работе [8] было показано, что эффективность разделения лантанидов на сорбенте, содержащем Д2ЭГФК, зависит от массовой доли экстрагента в сорбенте и при разделении малых количеств лантанидов предпочтительным может оказаться применение сорбента с массовой долей экстрагента 20 мас%, что меньше, чем у коммерчески доступного сорбента LN.

В работе [9] показано, что скорость извлечения лантанидов из раствора сорбентом на основе НЕН[ЕНР] зависит от степени заполнения экстрагентом пор носителя, в качестве которого использовались смолы XAD-2, XAD-4, XAD-16. Авторы объясняют этот эффект тем, что гидрофобные стенки пор препятствуют быстрому контакту гидрофильных ионов металлов с экстрагентом, удерживаемым в носителе. Впрочем, влияние этого параметра на эффективность разделения лантанидов данной смолы в цитируемой работе не изучалась. Информация о влиянии степени насыщения сорбента экстрагентом на эффективность разделения РЗЭ при использовании НЕН[ЕНР] в доступной нам литературе отсутствует.

Как правило, в экстракционной хроматографии применяют сорбенты импрегнированного типа, которые изготавливают путем нанесения органических экстрагентов на неорганические или органические макропористые носители [10–14]. Чаще применяются органические носители, поскольку они имеют высокую химическую стойкость, контролируемые размер и форму частиц, пористость и размер пор, что обеспечивает лучшие гидродинамические характеристики хроматографических колонок. Для изготовления сорбентов применяют гидрофобные сополимеры стирола и дивинилбензола или метилметакрилатные смолы, обладающие как гидрофобными, так и гидрофильными свойствами [15]. Примером такого носителя является смола AmberChrom CG-71, применяемая для изготовления смол серии LN и ТК. Для изготовления экстракционно-хроматографических смол предпочтительно использование носителей, обладающим балансом гидрофильных и липофильных свойств. Первое влияет на кинетику диффузии ионов к поверхности частиц сорбента, второе – на степень удержания органического экстрагента носителем. К сожалению, количественные критерии такого баланса в настоящее время не выработаны, поэтому поиск и оценка пригодности носителя проводятся эмпирически на основании достигаемых параметров разделения элементов.

В настоящей работе изучено влияние содержания экстрагента в сорбенте, представляющем собой полимерный носитель Prefilter, импрегнированный моно-2-этилгексилэфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]), на экстракционно-хроматографическое разделение иттербия и лютеция. Макропористая смола Prefilter (TrisKem, Франция) представляет собой полимер сложного акрилового эфира. Как и Amberchrom CG-71, смола Prefilter обладает высокой гидрофильностью, обеспечивающей хорошую смачиваемость, и одновременно высокой гидрофобностью, что проявляется в высокой емкости по различным органическим соединениям [16, 17]. Смолу Prefilter используют для удаления органических загрязнений из водных растворов, например, красящих реагентов, во избежание эффекта гашения в жидкостной сцинтилляции, или для удаления следов экстрагента, вымываемых из экстракционно-хроматографических сорбентов. Однако использование смолы Prefilter непосредственно в качестве носителя для изготовления экстракционно-хроматографических сорбентов в доступной нам литературе не описано, хотя ее высокая удерживающая способность по отношению к органическим соединениям позволяет предположить такую возможность.

Представленная в работах [2, 5] информация содержит указания на то, что эффективность экстракционного и экстракционно-хроматографического разделения Yb и Lu при использовании НЕН[ЕНР] существенно зависит от загрузки экстрагента и относительного количества разделяемых элементов. Однако проблемы разделения лантанидов при высокой

загрузке экстрагента при значительно различающемся содержании разделяемых элементов ранее подробно не изучалась. Поэтому в рамках данной работы мы исследовали закономерности экстракционного и экстракционно-хроматографического разделения малых и равных количеств Yb и Lu. Это необходимо для оценки возможности применения разрабатываемой процедуры в качестве одной из технологических операций процесса переработки облученных иттербиевых мишеней (после отделения макроколичеств иттербия другим приемлемым способом), не предусматривающей высокой загрузки экстрагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование

Все использованные в работе реактивы, кроме НЕН[ЕНР] имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. НЕН[ЕНР] (LEAPChem, Китай) очищали методом образования “третьей” фазы, описанным в работе [18]. Качество очистки экстрагента контролировали потенциометрическим титрованием. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Arium mini (Sartorius, Германия). Концентрацию лантанидов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICP-OES Agilent 5800 с использованием аналитических линий спектра возбуждения 339.707 (Lu) и 369.419 нм (Yb). Минимально определяемая концентрация этих элементов составляла 5 мкг/л при относительной погрешности определения, не превышающей 2–3%.

Гравиметрические измерения проводили с помощью аналитических весов OHAUS EX225/AD (OHAUS, США), потенциометрические измерения – с помощью pH-метра Mettler Toledo FiveEasy Plus (Mettler Toledo, Швейцария).

Применяемая стеклянная мерная посуда (пипетки, бюретки, цилиндры мерные) имела 2-й класс точности. Для хроматографических разделений использовали термостатируемую хроматографическую колонку объемом 10 мл и диаметром 10 мм. Температуру в колонке обеспечивали с помощью термостата ЛОИП-FT-216-25. Скорость потока в колонке регулировали с помощью перистальтического насоса Whatson-Marlow 120S.

Изготовление сорбента

Сорбент изготавливали путем импрегнирования экстрагентом носителя, в качестве которого применяли смолу Prefilter resin (Triskem International, Франция) с размером частиц 50–100 мкм. Используемая методика [6] включала суспендирование навески носителя в порции раствора НЕН[ЕНР] в метаноле, содержащей заданное количество экстрагента, последующее перемешивание суспензии при комнатной

температуре в течение 1 ч в колбе ротационного испарителя и отгонку метанола при 50°C в ротационном испарителе до получения сухого сыпучего порошка. В приготовленной серии сорбентов массовую долю экстрагента, ω , варьировали от 20 до 50%. Массовую долю экстрагента в сорбенте определяли путем растворения в этаноле НЕН[ЕНР], содержащегося в навеске сорбента, и последующего титрования полученного спиртового раствора щелочью. Во всех случаях отклонение измеренного содержания экстрагента от расчетного количества НЕН[ЕНР], присутствующего в сорбенте, не превышало 1%. Для обозначения сорбентов использовали маркировку LN2P- ω , где ω — массовая доля экстрагента в сорбенте.

Определение физических характеристик сорбентов

Насыпную плотность определяли путем измерения массы сорбента, помещенного в пикнометр объемом 10 см³. Собственную плотность сорбента с массовой долей экстрагента 20–40% определяли методом гидростатического взвешивания. Для сорбента с массовой долей экстрагента 50% ввиду его большей гидрофобности и меньшей плотности использовали метод, описанный в работе [7]. Сорбент диспергировали в азотной кислоте с концентрацией 2 моль/л, затем добавляли по каплям концентрированную азотную кислоту до образования устойчивой суспензии сорбента, не седиментируемой при центрифугировании. Концентрацию кислоты в полученной суспензии определяли титрованием. Плотность сорбента принимали равной плотности кислоты, определяемой по значению ее концентрации.

Определение коэффициентов распределения лантанидов в статических условиях

Сорбцию лютеция и иттербия проводили из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты 0.1–2 моль/л и концентрацией РЗЭ по 1 мг/л при соотношении объема водной фазы к массе сорбента $V/w = 100$ при температуре 25°C, которую поддерживали с помощью термостата. Время контакта фаз составляло 1 ч. Данная продолжительность контакта была выбрана на основании предварительных экспериментов, которые показали, что равновесие устанавливается в течение 15–20 мин. Сорбент отделяли от водной фазы центрифугированием и фильтрацией через тefлоновый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Из полученных растворов отбирали аликвоты для определения равновесной концентрации иттербия и лютеция в растворе.

Массовые коэффициенты распределения D_w рассчитывали по формуле (1):

$$D_w = \frac{C_0 - C_s}{C_s} \cdot \frac{V}{w} \quad (1)$$

где C_0 и C_s — концентрация элемента в водной фазе до и после сорбции, мг/л; V — объем водной фазы, мл; w — масса сорбента, г. Значения D_w определяли по результатам трех измерений.

По аналогии с работами [6, 7] значения массовых коэффициентов распределения конвертировали в объемные коэффициенты распределения, D_V , после чего рассчитывали фактор удержания, k' , по формулам (2) и (3):

$$D_V = \frac{D_w \cdot d_{\text{экстр}}}{\omega}, \quad (2)$$

$$k' = D_V \frac{v_s}{v_m}, \quad (3)$$

где $d_{\text{экстр}}$ — плотность экстрагента, г/мл; ω — массовая доля экстрагента в сорбенте; v_s — объем неподвижной фазы; v_m — объем подвижной фазы

Хроматографические эксперименты

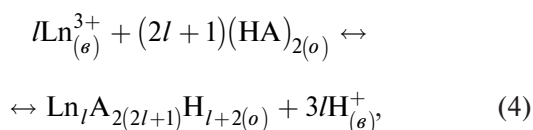
Хроматографические эксперименты проводили с применением термостатируемой колонки объемом 10 мл и диаметром 10 мм. Сорбент вносили в колонку суспензионным способом, описанным в работе [5]. Скорость пропускания растворов составляла 1 мл/мин. Разделение проводили при 25 и 50°C. Перед внесением смеси разделяемых элементов колонку кондиционировали азотной кислотой с концентрацией 0.1 моль/л, после чего проводили сорбцию иттербия и лютеция (по 0.5 мг каждого) из растворов азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л. Элюирование осуществляли раствором азотной кислоты с концентрацией 1.5 моль/л, фракционируя элюат по 1/5 колоночного объема (к.о.). Концентрацию иттербия и лютеция во фракциях определяли методом ICP-OES.

Для оценки разделительной способности колонки проводили сравнение хроматограмм с использованием таких критериев, как содержание лантанидов в выделенных фракциях и выход целевого радионуклида в “чистую” фракцию. Для проведения такого сравнения выходные кривые иттербия и лютеция разделяли на три зоны. Зона I (“зона иттербия”) соответствует участку хроматографической кривой, свободной от лютеция, зона II — зона смешения и зона III — зона, свободная от иттербия (“зона лютеция”). Количественно эффективность разделения характеризуется долей Y_b и Lu , попадающих в соответствующие порции (зоны) элюата. Верхняя граница зоны I и нижняя граница зоны III выбраны таким образом, чтобы отношение доли основного элемента к доле примесного элемента было не менее 10^3 . С учетом пределов обнаружения используемого метода анализа фракций элюата это означало содержание лютеция в “иттербиевых” фракциях (зона I) и иттербия в “лютециевых” фракциях (зона III) менее 0.1 мкг. Подобное относительное содержание иттербия в лютециевой фракции фактически соответствует уровню очистки целевого радионуклида, который должна обеспечить разрабатываемая технология.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально измеренные физические характеристики сорбентов с массовой долей экстрагента от 20 до 50% и параметры слоев сорбента при заполнении хроматографических колонок приведены в табл. 1.

Экстракция лантанидов НЕН[ЕНР] при умеренных кислотностях водной фазы [19] протекает по ионообменному механизму, который обобщенно описывается выражением (4)



где $l \geq 1$.

При концентрации азотной кислоты, не превышающей 4 моль/л, зависимость логарифмов коэффициентов распределения лантанидов от логарифма концентрации кислоты имеет линейный характер с тангенсом угла наклона, близким к -3 [19, 20]. Очевидно, что и для факторов удерживания должны наблюдаться аналогичные зависимости. Вместе с тем, в работе [7] отмечается, что при сорбции на смоле LN2 в ряду лантанидов тангенс угла наклона увеличивается от -2.7 до -3.5 по мере увеличения атомного номера лантанида. Результаты наших экспериментов, представленные на рис. 1, согласуются с результатами работы [7] — тангенс угла наклона зависимости фактора удерживания от кислотности близок к -3.4 .

Зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что увеличение массовой доли экстрагента в сорбенте приводит к увеличению коэффициентов распределения, D_w , как иттербия, так и лютеция. Формально эти зависимости можно аппроксимировать линейной функцией с тангенсом угла наклона близким к 3. В то же время для коэффициентов удерживания k' , рассчитанных по уравнению (3), тангенс угла наклона зависимости $\lg k' = f(\lg \text{НЕН[ЕНР]})$ близок к 4 (рис. 2). Поскольку концентрация экстрагента в рассматриваемой системе не меняется, подобные зависимости не следуют из уравнения (4),

описывающего процесс экстракции. Однако их можно объяснить изменением физических характеристик сорбентов при изменении массовой доли экстрагента в них, которые носят нелинейный характер (табл. 1). Так, увеличение массовой доли экстрагента в сорбенте в два раза (с 20 до 40%) увеличивает насыпную плотность на 27%, а в 2.5 раза (до 50%) — на 60%. Объем неподвижной фазы в 1 мл сорбента, внесенного в колонку суспензионным методом, v_s , увеличивается в этом случае примерно в 2.7 и 4 раза соответственно. При этом уменьшается объем подвижной (водной) фазы в 1 мл слоя сорбента, v_m , на 17 и 30% соответственно. Разумеется, подобные изменения приводят к изменению отношения v_s/v_m , что и отражается на величине k' , рассчитываемой по уравнению (3). Полученные в статических экспериментах значения фактора удерживания могут быть использованы для оценки положения максимумов пика на выходных кривых, которое может быть рассчитано по соотношению (5)

$$k' = \frac{V_{\max} - v_m}{v_m}, \quad (5)$$

где $V_{\max}$ — объем элюата в максимуме выходной кривой, v_m — свободный объем колонки.

Корректность подобных оценок для изучаемой системы подтверждают результаты расчета значений факторов удерживания k' Yb и Lu по выходным кривым и по значениям D_w , v_s и v_m , полученным в статических условиях, которые удовлетворительно согласуются между собой (табл. 2). Отметим также, что сравнение измеренного нами фактора удерживания сорбента на основе смолы Prefilter с массовой долей экстрагента 40% со значениями k' сорбента LN2, приведенными в работе [7], показывают практически полную идентичность поведения Lu и Yb в изучаемых системах. Это наблюдение важно для сопоставления закономерностей, выявленных для сорбентов LN2P и коммерческих образцов сорбентов LN2.

Природа наблюдаемых изменений свойств сорбентов может быть связана с особенностями распределения экстрагента на поверхности и в порах частиц носителя [8]. Так, при малом содержании

Таблица 1. Физические характеристики сорбентов и параметры хроматографических колонок

Сорбент	LN2P-20	LN2P-30	LN2P-40	LN2P-50
Массовая доля экстрагента, мас%	20	30	40	50
Плотность экстрагента, d , г/мл	0.934	0.934	0.934	0.934
Насыпная плотность, г/мл	0.305	0.35	0.39	0.49
Плотность сорбента, г/мл	1.22	1.15	1.12	1.09
Объем неподвижной фазы (экстрагента) в 1 мл слоя сорбента, v_s	0.065	0.11	0.18	0.27
Объем подвижной (водной) фазы в 1 мл слоя сорбента, v_m	0.75	0.69	0.62	0.53
v_s/v_m	0.09	0.16	0.29	0.51

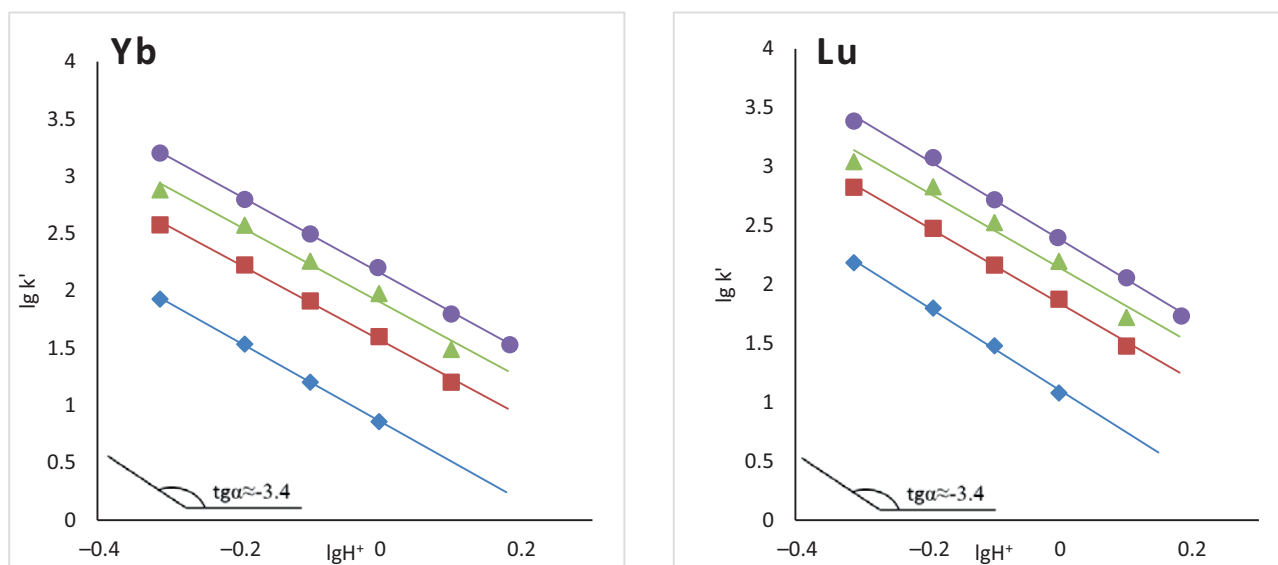


Рис. 1. Зависимость k' Yb и Lu от концентрации азотной кислоты при содержании экстрагента 20 (♦), 30 (■), 40 (▲) и 50 (●).

экстрагента, значительная его часть будет находиться в капиллярах (порах) носителя, а при увеличенном содержании — в виде жидкости, сорбированной на поверхности частиц носителя. И то, и другое состояние экстрагента отличаются от состояния свободной жидкости величиной химического потенциала, что, несомненно, приводит к изменению коэффициентов распределения элементов при экстракции, а упомянутое выше изменение толщины слоя экстрагента на поверхности частиц носителя изменяет факторы удержания k' . Иными словами, коэффициенты активности свободного и нанесенного на носитель экстрагента могут различаться. Поэтому сравнение коэффициентов удержания, рассчитанных на основании коэффициентов распределения, измеренных методом статической экстракции, и рассчитанных по выходным кривым, может оказаться некорректным. Примером такого различия могут быть значения коэффициентов удержания или распределения при экстракции лантанидов неразбавленной НЕН[ЕНР], раствором НЕН[ЕНР] в додекане и сорбции на сорбенте LN2, которые для Yb и Lu отличаются почти в 10 раз [7].

В то же время изменение коэффициентов активности экстрагента для двух соседних лантанидов должно быть практически одинаковым, следовательно, фактор разделения не должен зависеть от присутствия носителя и содержания экстрагента в неподвижной фазе. Это было подтверждено результатами экспериментов, которые показали, что во всем диапазоне исследуемых кислотностей и независимо от массовой доли экстрагента в сорбенте фактор разделения $\beta = k'(\text{Lu})/k'(\text{Yb})$, рассчитанный по значениям D_w , находится в диапазоне 1.7–1.8. В пределах погрешности эксперимента он соответствует факторам разделения, полученных в условиях статической экстракции [4, 6].

Сравнение разделительных способностей сорбентов, отличающихся массовой долей экстрагента, было проведено путем измерения кривых элюирования равных количеств (по 0.5 мг) Yb и Lu азотной кислотой, представленных на рис. 3. Условия нашего эксперимента выбирали по аналогии с условиями, описанными в работе [5], для сорбента LN2, выступающего референтным материалом в рамках рассматриваемой нами задачи разделения

Таблица 2. Сопоставление значений фактора удержания k' , рассчитанных по значениям D_w и по выходным кривым при $[\text{HNO}_3] = 1.5$ моль/л, для сорбентов с различным массовым содержанием экстрагента

$\omega\text{НЕН[ЕНР]}, \%$	k' , рассчитано по D_w		k' , рассчитано по выходным кривым	
	Yb	Lu	Yb	Lu
30	4.5	7.5	4.5	7.4
40	13	24	12	21
50	30	51	29.5	52
40 (сорбент LN2 [7])	11 ± 1	20 ± 2	11 ± 0.6	20 ± 1

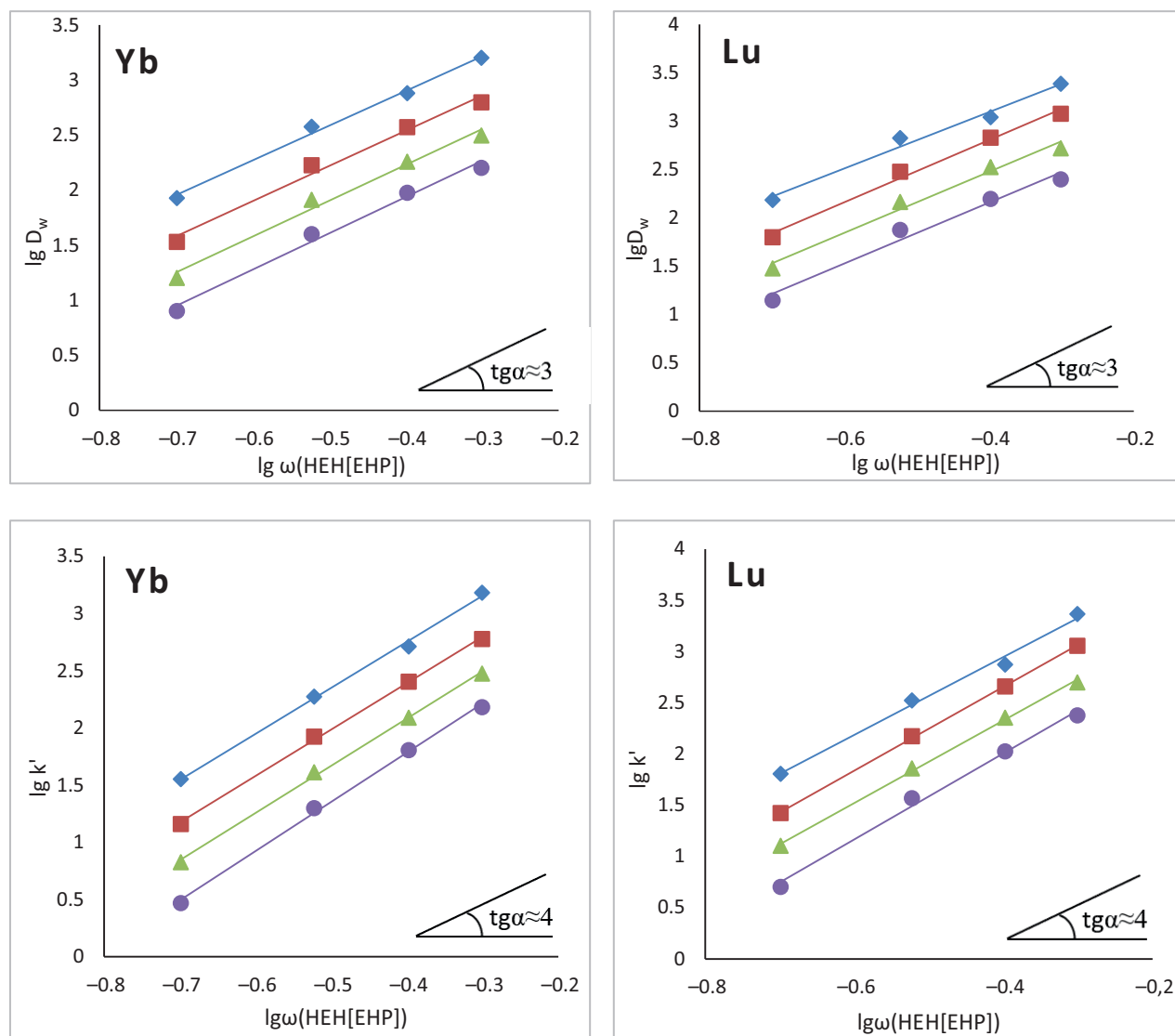


Рис. 2. Зависимость D_w и k' Yb и Lu от содержания экстрагента в смоле при концентрациях азотной кислоты 0.5 (◆), 0.65 (■), 0.8 (▲) и 1 моль/л (●).

иттербия и лютеция. Концентрация азотной кислоты, как и в работе [5] составляла 1.5 моль/л. При этой кислотности коэффициенты распределения Yb и Lu находятся в диапазоне, обеспечивающем их эффективное экстракционно-хроматографическое разделение — в диапазоне 10–20. Разделение проводили при скорости пропускания растворов 1 мл/мин при температурах 25 и 50°C.

Как было показано в работе [5], разделение при повышенной температуре существенно увеличивает эффективность разделения иттербия и лютеция. Можно предположить, что температура 50°C была выбрана на основании рекомендаций производителя носителя Amberchrom CG-71 (DuPont, США) [21], в соответствии с которыми максимальная температура использования смолы составляет 60°C. Для смолы Prefilter, производимой фирмой

Eichrom Technologies LLC, подобная информация не приводится. Поскольку Amberchrom CG-71 и Prefilter относятся производителями к одному классу полимеров, а их физические характеристики — плотность, размер и распределение по размерам частиц, размер и распределение пор, поверхность, емкость по инсулину и др. — близки [15, 16], можно предположить, что температура использования сорбента в нашем случае также может составлять 50°C.

По результатам предварительных экспериментов установлено, что при $\omega = 20\%$ наблюдается ранний выход из колонки как иттербия (после пропускания 1.3 колоночных объемов элюента), так и лютеция, выход которого наблюдался в 1.5 колоночных объемах элюата, что объясняется малыми значениями k' в статических условиях при

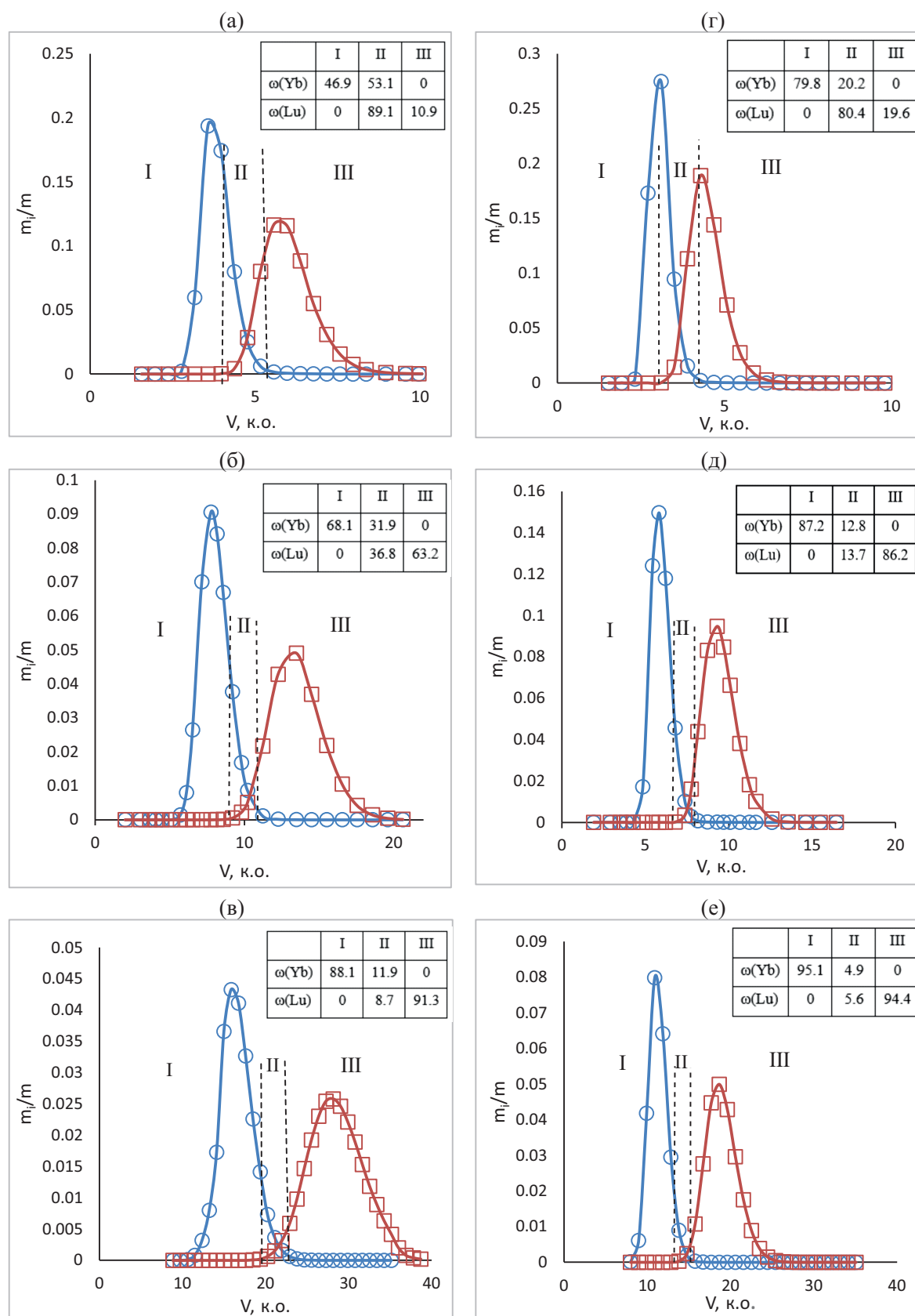


Рис. 3. Выходные кривые Yb (○) и Lu (□) на сорбенте LN2P при температуре 25°C и содержании экстрагента 30 (а), 40 (б) и 50% (в) и при температуре 50°C и содержании экстрагента 30 (г), 40 (д), 50% (е). Пунктирной линией выделены границы зон.

выбранной кислотности растворов (рис. 1). В результате более 97% иттербия, и лютеция элюируются из колонки совместно, и их заметного разделения на колонке выбранного размера не наблюдалось. По аналогии с отмеченным выше уменьшением коэффициентов распределения в статических условиях (рис. 1) можно предположить, что низкая эффективность хроматографического разделения Yb и Lu на сорбенте с малым содержанием НЕН[ЕНР] обусловлена преимущественным распределением экстрагента в порах носителя [8], которая и приводит к снижению эффективности как извлечения, так и разделения лантанидов. На основании этих наблюдений мы исключили из дальнейшего рассмотрения сорбент со степенью насыщения $\omega = 20\%$.

Результаты показывают, что эффективность хроматографического разделения иттербия и лютеция существенно зависит от содержания экстрагента в сорбенте ω . Независимо от массовой доли экстрагента в сорбенте увеличение температуры позволяет существенно сократить объем элюента, необходимый как для разделения иттербия и лютеция, так и для полного вымывания этих лантанидов из колонки.

Сорбент, содержащий 30% экстрагента, позволяет отделить от лютеция около 80% иттербия при $t = 50^\circ\text{C}$, однако доля лютеция в чистой лютециевой фракции (выход очищенного элемента) составляет всего около 20% при 50°C и около 10% при 25°C , при этом доля иттербия в смешанной II фракции остается большой. Иными словами, разделение Yb и Lu на этом сорбенте не эффективно.

Сорбент, содержащий 40% экстрагента, позволяет при 50°C получить чистую по иттербию фракцию III, содержащую 86% лютеция. При этом в смешанной фракции (фракция II) содержится около 13% как иттербия, так и лютеция. Разделение при 25°C существенно менее эффективно — выход лютеция составляет лишь около 63%.

Лучшую разделительную способность демонстрирует сорбент с долей экстрагента 50%, использование которого позволяет получить в чистой фракции (зона III) более 90% лютеция. К сожалению, существенное увеличение коэффициентов распределения (следовательно — факторов удержания) как лютеция, так и иттербия по мере увеличения доли экстрагента в сорбенте приводит к значительному увеличению объема элюента, необходимого для обеспечения количественного выхода целевого радионуклида. Так, при 50°C для колонки с сорбентом, содержащим 40% экстрагента, практически полное вымывание Lu осуществляется в 120–125 мл элюата (12 к.о.). Увеличение содержания экстрагента до 50% увеличивает необходимый объем элюента до 250 мл (25 к.о.). Иными словами, для очистки понадобится в 2 раза больше времени, что является немаловажным фактором

при разработке схем разделения радионуклидов с короткими периодами полураспада. Следует учитывать, что по сравнению с сорбентом с $\omega = 40\%$ для сорбента с $\omega = 50\%$ количество лютеция в “чистой” зоне увеличивается лишь на 4–5%. Столь незначительное увеличение выхода целевого радионуклида вряд ли можно рассматривать как адекватную компенсацию существенного увеличения продолжительности процесса (более 3 ч).

В работах [8, 9] отмечалось, что при использовании Д2ЭГФК уменьшение доли экстрагента в сорбенте может существенно повысить качество экстракционно-хроматографического разделения, а именно уменьшить образование хвостов на выходных кривых и, как следствие, получить более высокое разрешение при разделении элементов. Анализ полученных нами кривых элюирования показал, что увеличение содержания экстрагента в сорбенте увеличивает ширину выходной кривой лютеция и зоны смешения (рис. 4). Однако при этом кривые элюирования не имеют значительной асимметрии, что отличает сорбент на основе НЕН[ЕНР] от сорбента на основе Д2ЭГФК, описанного в работах [8, 9]. Вероятно, одной из причин этого различия является лучшая кинетика экстракции в НЕН[ЕНР] [19], связанная с процессами диффузии экстрагируемых комплексов как на границе раздела фаз, так и в объеме органической фазы, которая при низком насыщении сорбента экстрагентом размещается преимущественно в порах носителя. Это замедляет процессы массообмена между водной фазой и порами сорбента и приводит к появлению хвостов на кривых элюирования. Данные рассуждения демонстрируют необходимость понимания структуры пор носителя, используемого для подготовки сорбента, и ее влияния на процесс распределения, хотя на сегодняшний день модель, позволяющая однозначно учитывать эффект пор, не разработана.

Эффективность описанного нами сорбента — смолы Prefilter, импрегнированной НЕН[ЕНР], оценивали при разделении иттербия и лютеция массой по 0.5 мг каждого на колонке объемом 10 см^3 при различной степени насыщения сорбента экстрагентом. Очевидно, что такая колонка имеет ограниченную емкость по лантанидам и не может быть использована для выделения ^{177}Lu из массивной иттербиевой мишени массой десятки и сотни мг. Однако описанная нами система может быть рекомендована для финальной очистки ^{177}Lu после отделения макроколичеств иттербия иным подходящим способом, например, дистилляцией [22]. Полученные в этой работе результаты представляют интерес для разработки технологии выделения и очистки примерно 50 Ки радионуклида, что соответствует 0.5 мг ^{177}Lu квалификации п.с.а. (с удельной активностью около 100 Ки/мг). При этом содержание иттербия в лютециевой фракции не превышает 0.14% от его исходного количества,

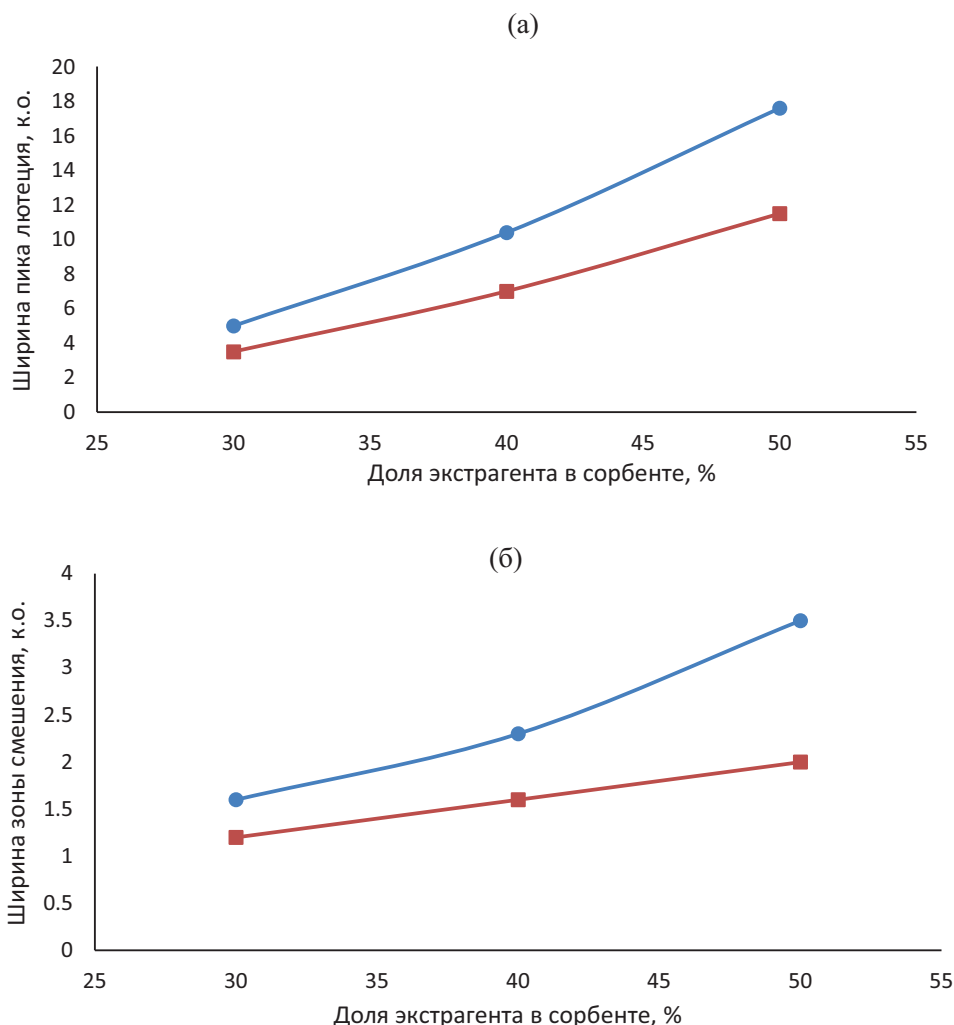


Рис. 4. Ширина пика выходной кривой Lu (а) и ширина зоны смешения выходных кривых Yb и Lu (б) в зависимости от доли экстрагента в сорбенте при 25 (●) и 50°C (■).

следовательно, на 700 атомов лютеция приходится 1 атом иттербия. Очевидно, что такое количество примеси не будет конкурировать с целевым радионуклидом за молекулы линкера и влиять на качество РФЛП, уменьшая его ключевую характеристику – удельную (молярную) активность.

Безусловно, в случае использования для подготовки РФЛП описываемый способ разделения должен быть дополнен операцией очистки препарата ^{177}Lu от нитрат-иона и его конверсии в хлоридную форму, для чего могут быть применены хроматографические методы, описанные, например, в работе [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что параметры распределения иттербия и лютеция как в статических, так и в динамических условиях зависят от массовой доли НЕН[ЕНР] в сорбенте. Для решения задачи препаративного разделения иттербия

и лютеция целесообразно применение сорбента с массовой долей экстрагента 40%, которая, по всей видимости, близка к оптимальной, поскольку обеспечивает достаточно высокий (>85%) выход лютеция в очищенную фракцию. Эффективность разделения существенно зависит от скорости пропускания и температуры элюирующего раствора. В частности, наилучшее разделение Yb и Lu достигается при скорости элюирования 1 мл/мин и температуре 50°C. Увеличение содержания экстрагента в сорбенте до 50% увеличивает эффективность разделения Yb и Lu, однако при этом существенно возрастают продолжительность разделения и объемы элюента, необходимого для полной десорбции целевого радионуклида из колонки.

Сравнение полученных нами результатов с характеристиками сорбента LN2, описанными в работах [4–7], позволяют сделать вывод об близости свойств сорбента на основе смолы Prefilter и сорбента LN2 на основе Amberchrom CG-71. Закономерности,

полученные для сорбента на основе Prefilter, могут быть распространены на сорбент LN2, и наоборот. Закономерности разделения Yb и Lu при варьировании кислотности растворов, скорости элюирования, размеров частиц носителя и количества (концентрации) разделяемых лантанидов являются предметом наших дальнейших исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт компании Eichrom.
<https://www.eichrom.com/products/ln-resins/> Дата обращения 05.06.2024.
2. Сайт компании Triskem.
https://www.triskem-international.com/scripts/files/6215151d0db8b5.49670533/PS_TK211-Resin_EN_220222.pdf Дата обращения 05.06.2024.
3. Van de Voorde M., Van Hecke K., Cardinaels T., Binnemans K. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 382. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.007>
4. Bertelsen E.R., Jackson J.A., Shafer J.C. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2020. Vol. 38. N 3. P. 251.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1720958>
5. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.02.005>
6. McAlister D.R., Horwitz E.P. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. Vol. 25. N 6. P. 757.
<https://doi.org/10.1080/07366290701634594>
7. Horwitz E.P., McAlister D.R., Dietz M.L. // *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. № 10. P. 2163.
<https://doi.org/10.1080/01496390600742849>
8. Smith C.D., Dietz M.L. // *Talanta.* 2021. Vol. 222. ID 121541.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121541>
9. Matsunaga H., Ismail A.A., Wakui Y., Yokoyama T. // *React. Funct. Polym.* 2001. Vol. 49. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00077-3)
10. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. N 8. P. 484.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
11. Bao Shenxu, Tang Yongping, Zhang Yimin, Liang Liang // *Chem. Eng. Technol.* 2016. 39. N 8. P. 1377.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201500324>
12. Nishihama S., Harano T., Yoshizuka K. // *Sep. Sci. Technol.* 2017. Vol. 53. N 7. P. 1027.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1310895>
13. Monroy-Guzman F., Barreiro F.J., Salinas E.J. and Treviño A.L.V. // *World J. Nucl. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5. P. 111.
<http://dx.doi.org/10.4236/wjnst.2015.52011>
14. Monroy-Guzman F., de la Cruz Barba C.d.C., Jaime Salinas E., Garibay-Feblés V., Nava Entzana T.N. // *Metals.* 2020. Vol. 10. P. 1390.
<https://doi.org/10.3390/met10101390>
15. Сайт фирмы DuPont.
<https://www.dupont.com/products/amberchromcg71m.html> Дата обращения 05.06.2024.
16. Prefilter Resin SDS.
<https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/03/Prefilter-Bulk-and-Cartridge.pdf> Дата обращения 05.06.2024.
17. Сайт компании TrisKem International.
https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4634457e5157.33298423/PS_Prefilter-Resin_EN_160927.pdf Дата обращения 28.02.2024.
18. Zhengshui H., Ying P., Wanwa M., Xun F. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1995. Vol. 13. P. 965.
<https://doi.org/10.1080/07366299508918312>
19. Qi D. // *Hydrometallurgy of Rare Earths.* Elsevier, 2018. P. 187–389.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7>
20. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Афонин М.А., Шишкин Д.Н. // *Радиохимия.* 2022. Т. 64. № 3. С. 233.
<https://doi.org/10.31857/S0033831122030054>
21. AmberChrom™ CG71M Chromatography Resin Product Data Sheet.
<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/IER-AmberChrom-CG71M-PDS-45-D01188-en.pdf>
22. Алексеев И.Е., Кротов С.А. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65. № 2. С. 172.
<https://doi.org/10.31857/S0033831123020065>

**The Support Loading Effect
on Extraction-Chromatography Separation
of Ytterbium and Lutetium
Using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl
Ester Based Sorbent**

K. S. Bobrovskaya^a, R. A. Kuznetsov^{a, *}, M. N. Lisova^a, and A. N. Fomin^a

^a *Kapitsa Research Institute of Technology, Ulyanovsk State University,
Universitetskaya nab. 1, korp. 4, Ulyanovsk, 432000 Russia*

^{*} *e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru*

Received March 11, 2024; revised July 23, 2024; accepted July 23, 2024

The effect of the extractant content on the efficiency of ytterbium and lutetium separation from nitric acid solutions was studied for a sorbent made by impregnating Prefilter resin with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. It is shown that the distribution coefficients of Yb and Lu and their retention coefficients in the column increase as the extractant content increases. At the nitric acid concentration of 1.5 M, the effective separation of Yb and Lu is provided by the sorbent containing at least 40 wt % extractant. When separating equal amounts of Yb and Lu (0.5 mg each) in a column with 10 cm³ of sorbent at an elution rate of 1 mL/min and a temperature of 50°C, the yield of lutetium in the purified fraction exceeds 85%, providing Yb relative content in the Lu fraction less than 0.14% (1 atom of Yb per 700 atoms of Lu).

Keywords: extraction chromatography, lutetium, ytterbium, separation, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, Prefilter resin