

УДК 543.544-414

## СОРБЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ PREFILTER, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 К. С. Бобровская<sup>а</sup>, Р. А. Кузнецов<sup>а, \*</sup>, М. Н. Лисова<sup>а</sup>, А. Н. Фомин<sup>а</sup><sup>а</sup>Научно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы

Ульяновского государственного университета, ул. Льва Толстого, д. 42г, 432017, Ульяновск, Российская Федерация

\*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г., после доработки 09.09.2024 г., принята к публикации 12.09.2024 г.

Изучены характеристики экстракционно-хроматографического сорбента для разделения лантанидов, изготовленного импрегнированием смолы Prefilter моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты. На примере разделения Yb и Lu показано, что при сорбции из азотнокислых растворов ( $[\text{HNO}_3] < 4$  моль/л) в статических условиях зависимость логарифма коэффициентов распределения лантанидов от кислотности раствора носит линейный характер. В динамических условиях наиболее существенное влияние на эффективность разделения Yb и Lu оказывает скорость подвижной фазы. Меньшее влияние оказывают температура и размер частиц сорбента. Сопоставление характеристик предложенного сорбента и его аналога – сорбента LN2 (EiChrom, США) – показало их идентичность. Показано, что сорбент на основе Prefilter обеспечивает меньшую (по сравнению с LN2) вымываемость экстрагента.

**Ключевые слова:** экстракционная хроматография, лютеций, иттербий, разделение и очистка

**DOI:** 10.31857/S0033831124060064

### ВВЕДЕНИЕ

Один из этапов разработки технологии производства радионуклидов РЗЭ, предназначенных для использования в медицине, таких, например, как  $^{143}\text{Pr}$ ,  $^{149}\text{Pm}$ ,  $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{165}\text{Dy}$ ,  $^{161}\text{Tb}$ ,  $^{166}\text{Ho}$ ,  $^{169}\text{Er}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ , – разработка процедуры их эффективного отделения от соседнего лантанида, являющегося мишенью при облучении в ядерном реакторе или ускорителе заряженных частиц [1, 2]. Количество перерабатываемых при этом веществ, как правило, невелико (от нескольких миллиграмм до нескольких грамм), поэтому речь в этом случае идет о разработке препаративных способов выделения/разделения и очистки целевых радионуклидов. Для этого часто применяются экстракционно-хроматографические способы разделения, обеспечивающие как высокую эффективность и селективность извлечения радионуклидов, так и простоту дистанционного выполнения разделения в радиационно-защитных камерах. Существенным преимуществом экстракционно-хроматографических (ЭХ) способов разделения является возможность выбора как носителя, так и состава неподвижной (органической) фазы в

целях регулирования разделительной способности сорбентов [1–6]. При этом некоторые сорбенты доступны коммерчески, но во многих случаях могут быть изготовлены самостоятельно на месте применения. Для экстракционно-хроматографического разделения РЗЭ часто используют сорбенты, содержащие кислые фосфорорганические экстрагенты, такие как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты или ди(2,4,4-триметил-1-пентил)фосфиновая кислота. Сорбенты известны под торговыми марками LN, LN2 и LN3 (производитель фирма EiChrom, США) или ТК211, 212, 213 (производятся фирмой TrisKem International, Франция) [7, 8]. Коммерческая доступность этих сорбентов и достаточно высокая эффективность позволили смолам серии LN и ТК де факто занять позицию “сорбент выбора” при разработке способов разделения лантанидов. Тем не менее исследования, направленные на усовершенствование характеристик новых сорбентов, продолжают [4, 9–13].

В настоящее время в качестве носителей для коммерчески поставляемых ЭХ сорбентов (в том числе сорбентов серии LN) чаще всего применяют смолы серии Amberlite XAD-7 и их мелкодисперсный аналог

Amberchrom CG-71S, которые представляют собой высокопористые частицы сферической формы, изготовленные из макросетчатых сополимеров на основе акрилового эфира [10]. Несмотря на многочисленные примеры удачного применения для разделения лантанидов, сорбенты серии LN не лишены недостатков, к которым относится, в частности, постепенное вымывание экстрагента, приводящее к нестабильности свойств сорбента [3]. Перешедший за счет этого в водную фазу экстрагент может влиять на поведение разделяемых лантанидов при их последующем концентрировании/разделении методом экстракционной хроматографии, что отмечалось в работах [14, 15]. Поэтому одной из задач при разработке сорбента является выбор носителя, обеспечивающего прочное удержание экстрагента.

Совокупность вышеизложенного демонстрирует, что свойства экстракционно-хроматографических сорбентов определяются не только свойствами экстрагентов, входящих в их состав, но и свойствами материалов, используемых в качестве носителей при подготовке сорбентов. К сожалению, уровень понимания эффектов носителя пока еще далек от количественного описания, что определяет необходимость экспериментального изучения свойств и особенностей новых разрабатываемых сорбентов. Заметим, что детальная информация о свойствах сорбентов LN и ТК в доступной литературе отсутствует, хотя она, безусловно, необходима при разработке режимов экстракционно-хроматографического процесса.

В настоящей работе изучены свойства экстракционно-хроматографического сорбента для разделения лантанидов на основе макропористой смолы Prefilter (TrisKem, Франция), представляющая собой полимер сложного акрилового эфира. Смола Prefilter обладает высокой гидрофильностью, обеспечивающей хорошую смачиваемость, и одновременно высокой гидрофобностью, обуславливающей ее высокую емкость по отношению к различным органическим соединениям [16, 17]. Использование смолы Prefilter в качестве носителя для изготовления экстракционно-хроматографических сорбентов в доступной нам литературе не описано, хотя совокупность представленных в источниках [16, 17] характеристик позволяет предположить такую возможность. В качестве экстрагента использовали моно-2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]), который, по-видимому, является одним из наиболее эффективных экстрагентов для разделения тяжелых лантанидов [18]. На данном этапе исследований свойства сорбента изучали с помощью модельных смесей, содержащих равные количества Lu и Yb при низкой загрузке экстрагента, что позволяло исключить влияние эффекта концентрации экстрагируемых лантанидов на параметры распределения и оценить значимость других условий процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Реактивы и оборудование*

Все использованные в работе реактивы, кроме экстрагента, имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Agium mini (Sartorius, Германия). Нитраты лютетия и иттербия получали растворением соответствующих оксидов в азотной кислоте.

Концентрацию лютетия и иттербия 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). Термостатирование растворов осуществляли с помощью термостата ЛОИП-FT-216-25.

### *Подготовка сорбентов и их физические характеристики*

Сорбент LN2P изготавливали путем импрегнирования носителя экстрагентом, в качестве которого применяли моно-2-этилгексилфосфоновой кислоты (LEAPChem, Китай). Экстрагент перед использованием очищали методом образования “третьей” фазы, описанным в работе [19]. В качестве носителя применяли смолу Prefilter resin (TrisKem International) с размером частиц 50–100 или 100–150 мкм. Содержание экстрагента в сорбенте составляло 40 мас. %. Методики подготовки сорбента и определения его характеристик описаны в работе [14]. Массовую долю экстрагента в сорбенте определяли по методике, описанной в дополнительных материалах к статье. Физические характеристики сорбентов представлены в табл. 1.

### *Определение коэффициентов распределения лантанидов в статических условиях*

Сорбцию лютетия и иттербия проводили из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты 0.5–2 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 по аналогии с работой [14] и на основании предварительных экспериментов, которые показали, что равновесие устанавливается в течение 4–5 мин. Результаты экспериментов по

Таблица 1. Физические характеристики сорбентов

Сорбент	НЕН[ЕНР]-Prefilter		LN2 Eichrom, 50–100 мкм [14]
	50–100 мкм	100–150 мкм	
Насыпная плотность, г/мл	0.39	0.40	0.37
Плотность сорбента, г/мл	1.12	1.12	1.13
Объем неподвижной фазы (экстрагента) в 1 мл слоя сорбента, $v_s$	0.18	0.19	0.16
Объем подвижной (водной) фазы в 1 мл слоя сорбента, $v_m$	0.62	0.62	0.67
$v_m/v_s$	3.4	3.3	4.2

кинетики сорбции приводятся в дополнительных материалах к статье. Сорбент отделяли от водной фазы центрифугированием и фильтрацией через тefлоновый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. От полученных растворов отбирали аликвоты для определения равновесной концентрации иттербия и лютеция в растворе методом ICP-OES.

Массовые коэффициенты распределения 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 металла в водной фазе до и после сорбции, мг/л;  $V$  – объем водной фазы, мл;  $w$  – масса сорбента, г.

По аналогии с работой [14] значения массовых коэффициентов распределения конвертировали в объемные коэффициенты распределения  $D_V$ , после чего были 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;  $\omega$  – массовая доля экстрагента в сорбенте;  $v_s$  – объем неподвижной фазы;  $v_m$  – объем подвижной фазы. Погрешность расчета коэффициентов распределения  $D_W$ , оцененная по закону накопления ошибок, составляла 15–20%.

#### Хроматографические эксперименты

Хроматографические эксперименты проводили с применением термостатируемой колонки объемом 10 мл и диаметром 10 мм. Внесение сорбента в колонку осуществляли суспензионным способом. Скорость пропускания растворов через колонку варьировали от 1 до 5 мл/мин и регулировали с помощью перистальтического насоса. Разделение проводили

при температуре от 15 до 50°C. Сорбцию иттербия и лютеция (по 0.5 мг каждого) проводили 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 описания разделительной способности колонки применяли два подхода. Первый заключался в расчете количества теоретических тарелок в колонке № и высоты слоя сорбента, эквивалентной теоретической тарелке (Н), для чего использовали известную формулу [20]:

$$N = \frac{L}{H} = 8 \frac{V_{\text{max}}^2}{W^2}, \quad (4)$$

где  $W$  – ширина пика на высоте  $1/e$  от максимума,  $L$  – высота слоя сорбента.

Второй подход основан на сравнении хроматограмм с применением таких критериев, как содержание лантанидов в выделенных фракциях и выход целевого радионуклида в “чистую” фракцию. Для этого сравнения выходные кривые иттербия и лютеция разделяли на три зоны, каждая из которых состояла из набора соответствующих фракций. Зона I (“зона иттербия”) соответствует участку хроматографической кривой, условно свободного от лютеция, зона II – зона смешения и зона III – зона, свободная от иттербия (“зона лютеция”). Количественно эффективность разделения характеризуется долей Yb 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 этой зоны (Yb – I зона, Lu – III зона) 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.

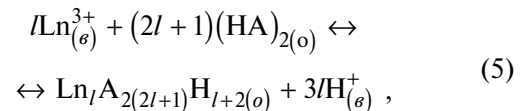
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## Сорбция в статических условиях

Существующая модель экстракционной хроматографии предполагает, что межфазовый переход элементов в экстракционно-хроматографических процессах определяется механизмом экстракции, протекающей в используемой для разделения системе [4, 14]. Однако присутствие в составе сорбента пористого носителя может существенно изменить поведение элементов в процессе хроматографирования, что отмечалось многими исследователями [3, 5, 14]. Во-первых, взаимодействие с материалом носителя молекул экстрагента, находящегося в порах, может изменять его активность по сравнению с экстрагентом, присутствующим на поверхности частиц носителя, оказывая влияние на состояние экстракционного равновесия. Во-вторых, размещение экстрагента в порах носителя может оказать существенное влияние на скорость диффузии экстрагируемого комплекса в/из частиц сорбента, что неизбежно скажется на кинетике экстракции. В-третьих, как отмечалось в работах [9, 14, 15], часть экстрагента может находиться в порах малого диаметра (например, часть пор носителя Amberchrom CG-71 имеет диаметр менее 100 Å), что делает эту часть малодоступной для экстракции. В силу этого емкость экстрагента, входящего в состав сорбента, может быть меньше емкости, измеренной для экстрагента в условиях обычной экстракции. Разумеется, при этом возможно изменение таких параметров сорбента, как коэффициент распределения и коэффициент удержания в колонке, рассчитываемых по приведенным выше соотношениям (2) и (3). К сожалению,

описанные выше эффекты носителя пока не имеют количественного описания, что обосновывает необходимость экспериментального определения параметров распределения элементов для изучения свойств вновь разрабатываемых сорбентов.

В рамках общепринятой модели [18] при умеренных кислотностях водной фазы экстракция малых количеств лантанидов НЕН[ЕНР] протекает по ионообменному механизму, что обобщенно описывается выражением (5):



где  $l \geq 1$ .

В соответствии с выражением (5) при экстракции лантанидов в НЕН[ЕНР] из азотнокислых растворов при  $[\text{HNO}_3] < 4$  моль/л  $l = 1$ , зависимость логарифмов коэффициентов распределения лантанидов от логарифма концентрации кислоты имеет линейный характер с тангенсом угла наклона, близким к  $-3$  [14, 21]. Вместе с тем в работе [14] отмечается, что в ряду лантанидов при сорбции на смоле LN2 тангенсы углов наклона как зависимости  $\lg D_W = f([\text{HNO}_3])$ , так и  $\lg k' = f([\text{HNO}_3])$  отличаются от  $-3$  и изменяются в диапазоне от  $-2.7$  до  $-3.5$  по мере увеличения атомного номера лантанида. Природа отклонений от постулируемой зависимости (5) пока не нашла своего объяснения и, по мнению авторов работы [14], является предметом самостоятельного изучения. В более поздних исследованиях, рассматривающих механизм экстракционно-хроматографического распределения

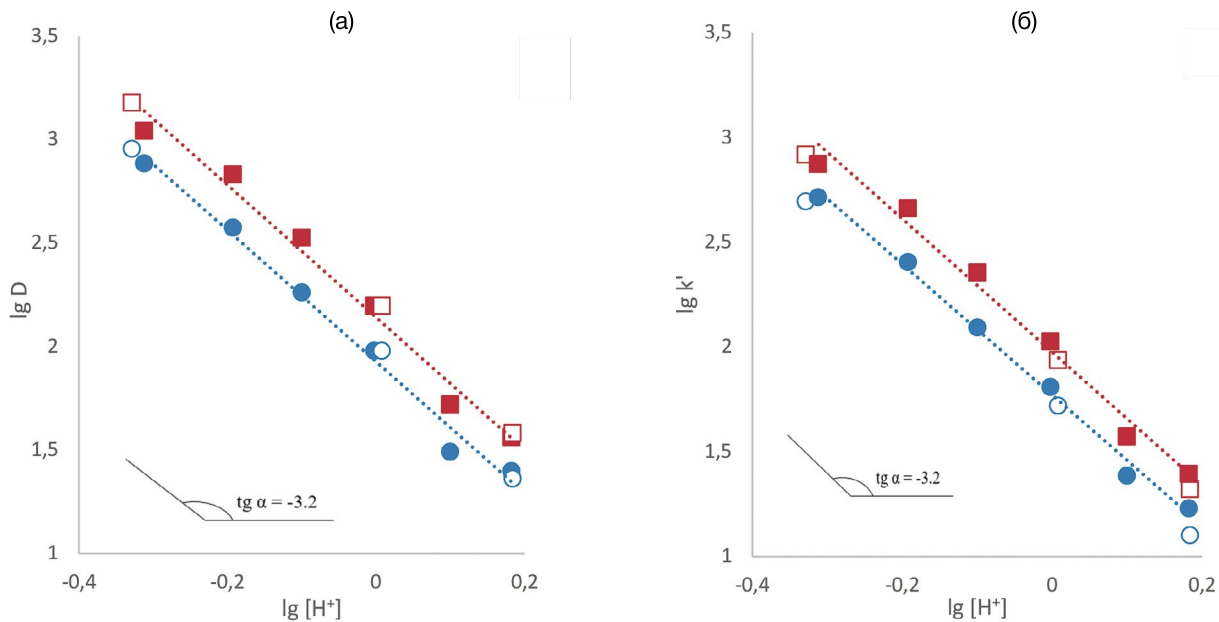


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения  $D_W$  (а) и факторов удержания  $k'$  (б) иттербия и лутеция от кислотности раствора. Сорбент LN2P (50–100 мкм): • – Yb, ■ – Lu; сорбент LN2 (50–100 мкм): ○ – Yb, □ – Lu.

элементов [9, 10], было показано, что параметры распределения могут существенно зависеть от состава и структуры материала носителя, количества, размеров и доступности его пор. Иными словами, использование в ЭХ сорбентах носителей, различающихся составом и свойствами, может привести к заметному изменению закономерностей распределения элементов. Это отмечалось, например, в работе [11].

В наших экспериментах, результаты которых представлены на рис. 1, при сорбции как лютеция, так и иттербия сорбентом на основе Prefilter (50–100 мкм) зависимости  $\lg D_W = f([\text{HNO}_3])$  и  $\lg k' = f([\text{HNO}_3])$  можно аппроксимировать линейной функцией с тангенсом угла наклона  $\text{tg} \alpha = -3.2$ . Для сравнения нами представлены результаты измерения аналогичных зависимостей для смолы LN2 (Eichrom) с размером частиц 50–100 мкм. Они оказались идентичны зависимостям, полученным для сорбента на основе Prefilter, что несколько отличается от значений  $\text{tg} \alpha = -3.4$ , приведенных для LN2 в работе [14]. Однако, учитывая погрешность определения коэффициента распределения, эту разницу можно считать незначительной. Совпадение параметров изученных зависимостей для LN2 и предлагаемого сорбента можно рассматривать как указание на идентичность свойств этих сорбентов, в том числе в части сохранения факторов разделения лютеция и иттербия на уровне  $1.8 \pm 0.2$  в исследованном диапазоне кислотности растворов.

#### *Хроматографические эксперименты*

Эффективность разделения элементов методом хроматографии часто оценивают, рассчитывая количество теоретических тарелок  $N$  по формуле (4) или величину  $H = L/N$  – высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ). Качество (эффективность) разделения тем выше, чем меньше параметр ВЭТТ и, соответственно, больше количество теоретических тарелок. Согласно теории Гиддингса, примененной Хорвитцем и Блумквистом для анализа экстракционной хроматографии [20], величина ВЭТТ зависит от скорости движения подвижной фазы и размера (диаметра) частиц носителя. Кроме того, ВЭТТ зависит от скорости диффузии ионов как в подвижной, так и в неподвижной фазах, которая, в свою очередь, зависит от температуры. Детальное изучение влияния всех перечисленных факторов представляет собой сложную самостоятельную экспериментальную задачу, которая тем не менее позволяет лишь качественно оценить влияние этих факторов на эффективность разделения. Количественное же описание этого влияния в настоящее время вряд ли возможно ввиду недостаточной разработанности теории хроматографии и большого количества факторов, влияющих на процесс одновременно.

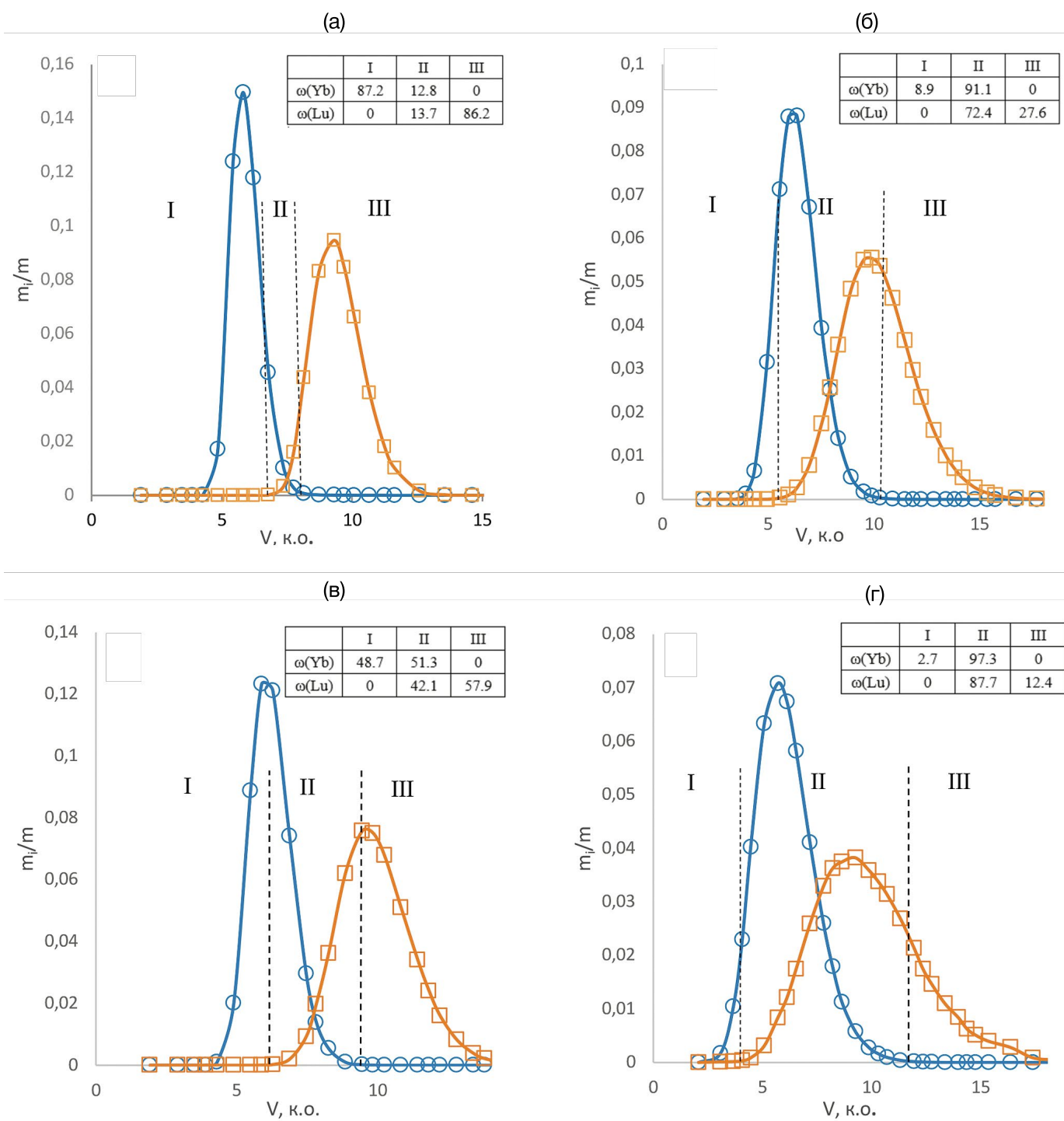
Для оценки значимости влияния рассматриваемых параметров на эффективность разделения

иттербия и лютеция в колонке выбранного размера нами были измерены серии кривых элюирования для сорбентов с размером частиц 50–100 и 100–150 мкм при скорости пропускания растворов через колонку 1, 3, 5 мл/мин и температуре, варьируемой в диапазоне от 15 до 50°C (показаны на рис. 2 и в дополнительных материалах к статье). По этим выходным кривым были рассчитаны значения ВЭТТ для различных условий разделения, представленные на рис. 3, 4.

Как и следовало ожидать, наименьшие значения ВЭТТ (1–1.5 мм) как для Lu, так и для Yb были получены для сорбента с размером частиц 50–100 мкм при температуре 50°C и скорости элюирования 1 мл/мин. Подобные значения ВЭТТ означают, что в используемой колонке с высотой слоя сорбента 100 мм реализуются 60–100 слоев (“теоретических тарелок”), что и обеспечивает наблюдаемую эффективность разделения. Увеличение температуры от 15 до 50°C приводит к двукратному уменьшению ВЭТТ как Lu, так и Yb. При этом ВЭТТ Lu всегда больше ВЭТТ Yb, что может свидетельствовать о более высокой скорости межфазового перехода из водной в органическую фазу комплексов иттербия, чем комплексов лютеция. В то же время увеличение ВЭТТ при увеличении скорости элюирования свидетельствует о замедленной скорости межфазного распределения экстрагируемого комплекса лютеция. В пользу этого предположения свидетельствуют и зависимости, представленные на рис. 4, которые демонстрируют сильное влияние скорости элюирования на значения ВЭТТ, увеличивающиеся примерно в 3 раза для сорбента 50–100 мкм и в 4–5 раз для сорбента 100–150 мкм при возрастании скорости потока от 1 до 5 мл/мин.

Представленные на рис. 3, 4 зависимости ВЭТТ от условий разделения безусловно полезны для обоснования условий разделения элементов или, например, для сравнения селективности различных экстракционно-хроматографических систем. К сожалению, непосредственное использование этих зависимостей для количественной оценки эффективности разделения элементов невозможно в силу отсутствия корректных расчетных моделей экстракционной хроматографии, а измеренные параметры ВЭТТ представляют скорее методический интерес. С практической же точки зрения важно понимание возможности эффективного разделения элементов в колонке путем определения количества (доли) элементов, попадающих в условно “чистые” зоны кривых элюирования и в зону смешения. Такой подход использовался в публикациях [8, 22], он полезен при планировании многостадийных схем хроматографического разделения, в которых параметры используемых колонок зависят от количества разделяемых веществ.

Как показали результаты наших экспериментов, для изучаемой системы наиболее существенное влияние на разделение иттербия и лютеция оказывает



**Рис. 2.** Влияние скорости элюирования и гранулометрического состава сорбента на разделение Yb (○) и Lu (□) при температуре 50°C: а – 1 мл/мин, 50–100 мкм; б – 5 мл/мин, 50–100 мкм; в – 1 мл/мин, 100–150 мкм; г – 5 мл/мин, 100–150 мкм. Таблица в поле рисунка – доли иттербия  $\omega(\text{Yb})$  и лутеция  $\omega(\text{Lu})$  в зоне I (“чистого иттербия”), II (смешения) и III (“чистого Lu”).

скорость элюирования. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что независимо от размера частиц сорбента при увеличении скорости элюирования происходит значительное расширение пиков элюирования. Так, для сорбента с размером

частиц 50–100 мкм при скорости элюирования 1 и 5 мл/мин ширина пика иттербия увеличивается с 4 до 6 к.о., а лутеция – с 6 до 10 к.о. Для сорбента 100–150 мкм ширина пика увеличивается от 4 до 8 к.о. для иттербия и от 7 до 14 к.о. для лутеция.

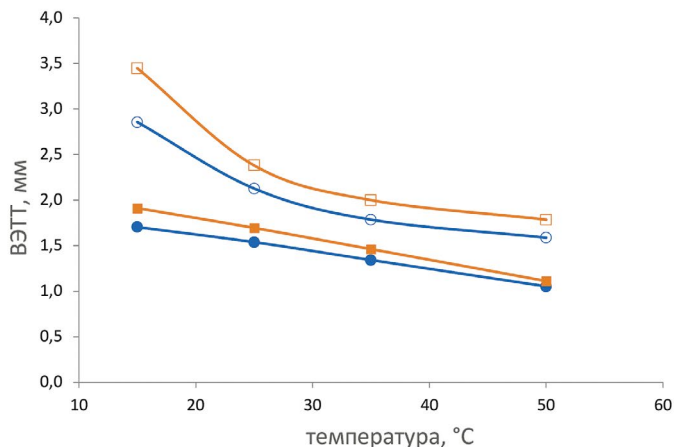


Рис. 3. Влияние температуры на ВЭТТ для сорбента с размером частиц 50–100 мкм: • – Yb, ■ – Lu; для сорбента с размером частиц 100–150 мкм: ○ – Yb, □ – Lu.

Характерно, что при фиксированной температуре при изменении скорости элюирования положение максимумов пиков на кривых элюирования практически не изменяется. Для лютеция максимум наблюдался в диапазоне 9.3–9.8 к.о., для иттербия – 5.9–6 к.о. Формально это означает независимость значений факторов удержания  $k'$  от скорости элюирования. В таком случае факторы разделения, рассчитанные как отношение  $k'$  Lu и Yb, также не должны зависеть от скорости пропускания растворов. В то же время при совпадении факторов разделения нами наблюдалось значительное снижение

эффективности разделения. При увеличении скорости элюирования доля лютеция в “чистой” зоне III уменьшается с 86 до 27% для сорбента с размером частиц 50–100 мкм и с 57 до 12% для сорбента с размером частиц 100–150 мкм. Это показывает, что одного измерения  $D_w$  и/или  $k'$  недостаточно для оценки таких важных технологических параметров, как выход выделяемого элемента, эффективность разделения и степень взаимной очистки элементов.

Кривые элюирования, представленные на рис. 2, а, в, показывают, что при скорости элюирования 1 мл/мин и при фиксированной температуре процесса сорбент с более крупными частицами демонстрирует меньшую разделительную способность, чем с мелкими частицами, что отражается на выходе очищаемого элемента (доля лютеция в зоне III). Так, при 50°C в условно чистой зоне III находится 86% лютеция для сорбента 50–100 мкм и лишь 58% для сорбента 100–150 мкм. Аналогичные результаты были получены и при температуре 25°C (см. Дополнительные материалы к статье). Значительная разница эффективности сорбентов является отражением изменений ВЭТТ при изменении размера частиц сорбента и температуры процесса (рис. 3). Уменьшение ВЭТТ означает увеличение количества ступеней разделения (тарелок), что увеличивает эффективность разделения.

Как было показано выше (рис. 3), при прочих равных условиях увеличение температуры растворов приводит к улучшению разделительной способности сорбента. Изменение температуры отражается на изменении ширины пиков как иттербия, так

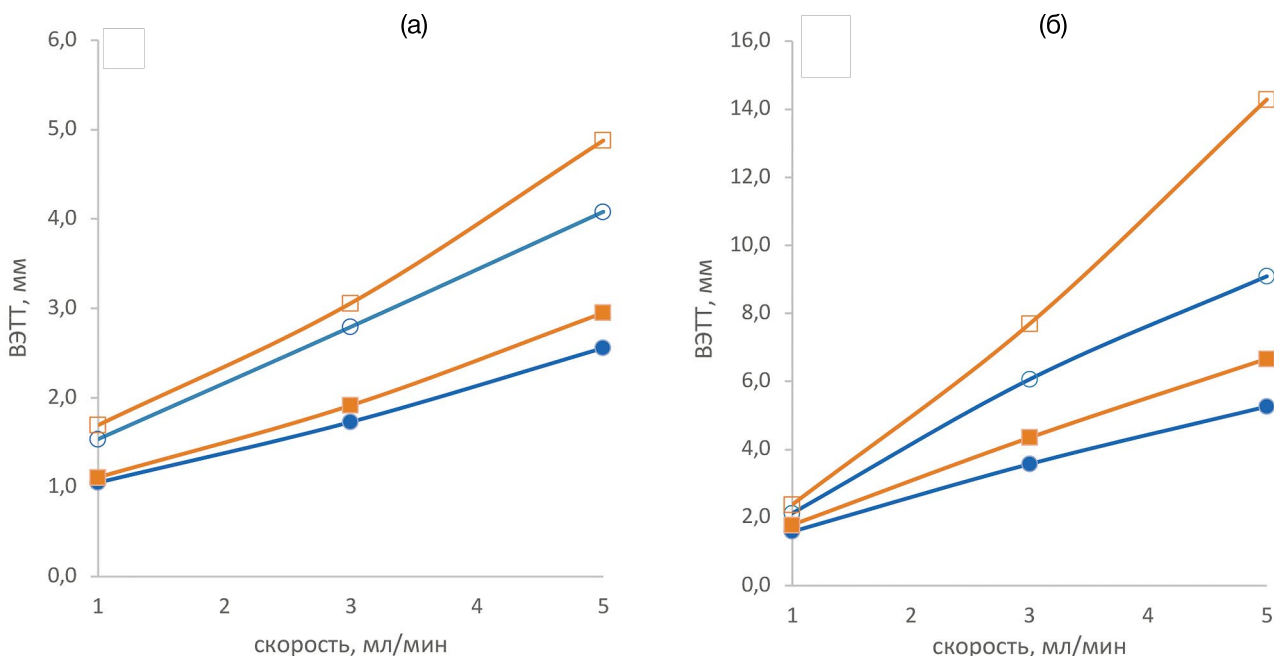
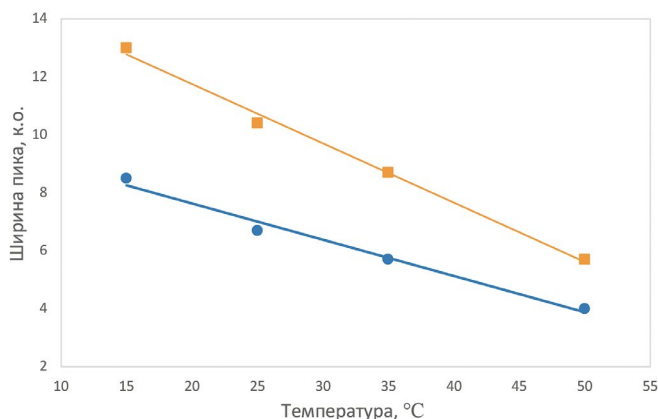


Рис. 4. Влияние скорости элюирования на ВЭТТ для сорбента с размером частиц 50–100 (а) и 100–150 мкм (б): при 25°C: ○ – Yb, □ – Lu; при 50°C: • – Yb, ■ – Lu.

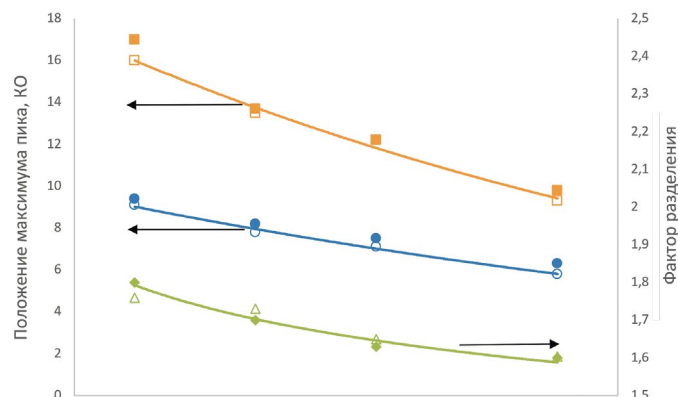


**Рис. 5.** Ширина пика Yb (•) и Lu (■) в зависимости от температуры (сорбент 50–100 мкм, скорость элюирования 1 мл/мин).

и лютеция, которая уменьшается примерно в два раза при увеличении температуры процесса от 15 до 50°C (рис. 5). Кроме того, отмечается заметное смещение максимумов пиков элюирования как для Lu, так и для Yb к их более раннему выходу из колонки (рис. 6). Формально это означает уменьшение факторов удержания как лютеция, так и иттербия, причем для лютеция  $k$  уменьшается в 1.7 раза, а для иттербия – в 1.5 раза. Это приводит к уменьшению факторов разделения и, казалось бы, должно было уменьшить эффективность разделения. Тем не менее вклад уменьшения ширины пиков выходных кривых в эффективность разделения оказался более значимым. Поэтому доля как лютеция, так и иттербия в зонах I и III была выше (рис. 2). Заметим, подобный эффект вряд ли можно было предсказать на основании только экспериментально измеренных параметров распределения в статических условиях ( $D_{ст}$ ).

Улучшение кинетики экстракции при увеличении температуры приводит к заметному сокращению объемов и времени элюирования. Так, при 25°C для сорбента с размером частиц 50–100 мкм для завершения процесса (полного вымывания лютеция) необходимо пропустить примерно 20 колоночных объемов элюента, а при 50°C – 13–14 колоночных объемов.

Добавим, что уменьшение ширины выходных кривых приводит к более эффективному разделению иттербия и лютеция и уменьшению их относительного содержания в зоне смешения II. При 25°C доли Yb и Lu в зоне II при составляют 31.9 и 36.8% соответственно, а при 50°C – около 13% каждого. Это важно для планирования дополнительных операций разделения и очистки Yb и Lu, поскольку позволит использовать колонки меньшего размера. Подобный эффект наблюдался и в работе [22], в которой изложена концепция технологической схемы переработки облученных иттербиевых мишеней, основанная на использовании смолы LN2.



**Рис. 6.** Влияние температуры на положение пиков Yb (○ – сорбент 50–100 мкм, ● – сорбент 100–150 мкм) и Lu (□ – сорбент 50–100 мкм, ■ – сорбент 100–150 мкм) и на фактор разделения (Δ – сорбент 50–100 мкм, ◆ – сорбент 100–150 мкм).

#### Оценка устойчивости сорбента по отношению к азотной кислоте

Как отмечалось в работах [3–5], одним из существенных недостатков сорбентов импрегнированного типа являются перераспределение экстрагента между неподвижной и подвижной фазами и унос экстрагента из колонки. Формально это может привести к изменению таких параметров колонки, как содержание и распределение экстрагента в сорбенте. Очевидно, что количество смываемого экстрагента зависит как от объема пропущенного элюента, так и от способности носителя сорбента удерживать органическую фазу. Отметим, что специальные количественные оценки эффекта уноса экстрагента в литературе не описаны. В то же время авторами работы [22] отмечалось, что при реализации предложенной ими концепции разделения Lu и Yb на LN2 Resin с применением колонок с DGA Resin на промежуточных стадиях процесса небольшие количества растворившегося в кислоте HEN[ENP] сорбируются на DGA Resin, тем самым вызывая образование “хвоста” на выходной кривой.

Мы провели сравнение удерживающей способности сорбентов Prefilter и Amberchrom CG71, оценив количество экстрагента, смываемого с сорбента при пропускании через колонку 100 к.о. элюента. Подробное описание методики эксперимента и результаты эксперимента приведены в дополнительных материалах к статье. Результаты показали, что для сорбента на основе Amberchrom CG71 (LN2) в условиях нашего эксперимента потери экстрагента составляют 2.6%, а для сорбента на основе Prefilter – всего 0.1%. Это демонстрирует значительно меньшую смываемость экстрагента, т.е. большую устойчивость предложенного нами сорбента в процессе элюирования кислотой. Этот результат позволяет



делать предположение о возможности многократного использования сорбента, однако в рамках данной работы этот вопрос не изучался.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально измеренные зависимости коэффициентов распределения иттербия и лютеция от кислотности водной фазы при сорбции в статических условиях на сорбенте НЕН[ЕНР]-Prefilter соответствуют общепринятой модели экстракции лантанидов кислыми фосфорорганическими соединениями и практически идентичны зависимостям для сорбента LN2, изготовленного на основе носителя Amberchrom CG71.

Эффективность хроматографического разделения Yb и Lu с использованием предложенной смолы (НЕН[ЕНР]-Prefilter) зависит от факторов, определяющих, по сути, кинетику межфазного перехода элюент–сорбент и влияющих на параметр ВЭТТ. Наиболее значимым является влияние скорости элюирования и в несколько меньшей степени – размер частиц сорбента и температура процесса. Модельные эксперименты по разделению равных количеств Lu и Yb (по 0.5 мг) с использованием колонки диаметром 10 мм и высотой слоя сорбента 100 мм показали, что наиболее полное разделение Yb и Lu обеспечивается в колонке с размером частиц 50–100 мкм при скорости элюирования 1 мл/мин и температуре 50°C. В этом случае выход лютеция во фракцию, содержащую менее 0.1 мкг иттербия, превышает 85%. Остаток лютеция ( $\approx 15\%$ ) содержит менее 15% начального количества иттербия и может быть направлен для второго цикла очистки, что позволит суммарно выделить в чистом виде около 98% лютеция. Стоит также отметить, что предложенный носитель более прочно удерживает экстрагент, в силу чего элюент существенно меньше загрязняется органической фазой, чем при использовании сорбента LN2.

Учитывая близость свойств носителей Prefilter и Amberchrom CG71, можно предположить, что закономерности разделения Yb и Lu, полученные в настоящей работе, могут быть распространены на сорбент LN2. Это актуально при оптимизации условий его применения, в частности в технологиях производства радионуклидов РЗЭ.

В то же время необходимо отметить, что условия разделения иттербия и лютеция были определены при их равном содержании в исходной смеси и при низкой загрузке сорбента. При использовании смолы LN2 увеличение количества отделяемого макрокомпонента (Yb) приводит к существенным изменениям в поведении как Yb, так и Lu [22], значительно уменьшающих эффективность разделения. Систематически этот аспект разделения лантанидов с использованием смолы, содержащей НЕН[ЕНР], не изучался и будет составлять предмет наших дальнейших исследований. Однако рассмотренная система

может быть рекомендована в качестве способа финальной очистки  $^{177}\text{Lu}$  после отделения макроколичеств иттербия, например экстракцией или дистилляцией [23].

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0033831124060064>.

К статье имеются следующие дополнительные материалы<sup>1</sup>.

– Методика оценки количества смываемого экстрагента.

– Таблица с результатами анализа элюата сорбентов на основе Prefilter и Amberchrom CG71.

– Рис. Д.1. Кинетика сорбции Yb и Lu на сорбенте на основе Prefilter.  $[\text{HNO}_3] = 1$  моль/л,  $[\text{Yb}] = [\text{Lu}] = 5$  мг/л.

– Рис. Д.2. Влияние температуры на эффективность разделения Yb (○) и Lu (□) для сорбента с размером частиц 50–100 мкм при скорости пропускания растворов 1 мл/мин: а – 15°C, б – 25°C, в – 35°C, г – 50°C.

– Рис. Д.3. Влияние температуры на эффективность разделения Yb (○) и Lu (□) для сорбента с размером частиц 100–150 мкм при скорости пропускания растворов 1 мл/мин: а – 15°C, б – 25°C, в – 35°C, г – 50°C.

– Рис. Д.4. Влияние скорости элюирования на разделение Yb (○) и Lu (□) при температуре 25°C: а – 1 мл/мин, 50–100 мкм; б – 5 мл/мин, 50–100 мкм; в – 1 мл/мин, 100–150 мкм; г – 5 мл/мин, 100–150 мкм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *Salek N., Vosoughi S., Afshar P., Salehi B.M., Mehrabi M.* // *J. Nucl. Res. Appl.* 2022. Vol. 2. N 3. P. 28.  
<https://doi.org/10.24200/jon.2022.1024>
3. *Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M.* // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. P. 484.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
4. *Shenxu Bao, Yongping Tang, Yimin Zhang, Liang Liang* // *Chem. Eng. Technol.* 2016. Vol. 39. N 8. P. 1377.  
<https://doi.org/10.1002/ceat.201500324>

5. Sanku M.G., Forsberg K., Svärd M. // J. Chromatogr. A. 2022. Vol. 1676. ID 463278.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463278>
6. Monroy-Guzman F, del Carmen de la Cruz Barba C., Jaime Salinas E., Garibay-Feblés V., Entzana T.N.N. // Metals. 2020. Vol. 10. P. 1390.
7. Сайт компании Eichrom, <https://www.eichrom.com/products/In-resins/> Дата обращения 05.06.2024.
8. Сайт компании Triskem, [https://www.triskem-international.com/scripts/files/6215151d0db8b5.49670533/PS\\_TK211-Resin\\_EN\\_220222.pdf](https://www.triskem-international.com/scripts/files/6215151d0db8b5.49670533/PS_TK211-Resin_EN_220222.pdf) Дата обращения 05.06.2024.
9. Smith C.D., Dietz M.L. // Talanta. 2021. Vol. 222. ID 121541.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121541>
10. Smith C.D., Momen Md.A., Salske S.C., Dietz M. // Microchem. J. 2023. Vol. 193. ID 109175.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109175>
11. Drader J.A., Zhu L., Smith P., McCann K., Boyes S., Braley J.C. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 163. P. 352.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.005>
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., Treviño A.L.V. // World J. Nucl. Sci. Technol. 2015. Vol. 5. P. 111.  
<http://doi.org/10.4236/wjnst.2015.52011>
14. Horwitz E.P., McAlister D.R., Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. N 10. P. 2163.  
<http://dx.doi.org/10.1080/01496390600742849>
15. 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>
16. Сайт компании TrisKem International, [https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4634457e5157.33298423/PS\\_Prefilter-Resin\\_EN\\_160927.pdf](https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4634457e5157.33298423/PS_Prefilter-Resin_EN_160927.pdf). Дата обращения 28.02.2024.
17. Сайт компании Eichrom. <https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/03/Prefilter-Bulk-and-Cartridge.pdf>
18. Qi D. // Hydrometallurgy of Rare Earths. Elsevier, 2018. P. 187–389.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7>
19. Zhengshui H., Ying P., Wanwa M., Xun F. // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. Vol. 13. P. 965.  
<https://doi.org/10.1080/07366299508918312>
20. Horwitz E.P., Bloomquist C.A.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34. N 12. P. 3851.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80033-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80033-2)
21. 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.  
DOI: 10.31857/S0033831122030054
22. 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>
23. Алексеев И.Е., Кротов С.А. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 2. С. 172.  
<https://doi.org/10.31857/S0033831123020065>

## Sorbent for Extraction-Chromatographic Separation of Lanthanides, Based on Prefilter Resin Impregnated with 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester

K. S. Bobrovskaya<sup>a</sup>, R. A. Kuznetsov<sup>a,\*</sup>, M. N. Lisova<sup>a</sup>, A. N. Fomin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kapitsa Research Institute of Technology, Ulyanovsk State University,

ul. L'va Tolstogo 42g, 432017 Ulyanovsk, Russia

\*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Received March 11, 2024; revised September 9, 2024; accepted September 12, 2024

The characteristics of the sorbent for extraction-chromatographic separation of lanthanides, made by impregnating Prefilter resin with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid, have been studied. Using the example of Yb and Lu separation, it is shown that sorption from nitric acid solutions ( $[HNO_3] < 4$  M) under static conditions can be described by the linear dependence of the logarithm of the lanthanide distribution ratio on the acidity of the solution. Under dynamic conditions, the elution rate of the mobile phase has the most significant effect on the efficiency of separation of Yb and Lu. The temperature and particle size of the sorbent have weaker influence. A comparison of the characteristics of the proposed sorbent and its analog, the LN2 sorbent (EiChrom, USA), showed their identity. It is shown that the Prefilter based sorbent provides a lower (compared to LN2) leachability of the extractant.

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