

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

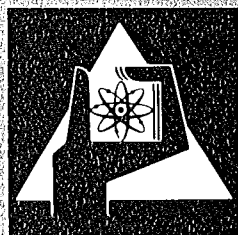
Mai 1977

KFK 2460

Institut für Radiochemie

**Trennung von Natrium, Cäsium und Barium  
mittels eines Anionenaustauschers und  
säurehaltiger wäßrig-organischer  
Solvensmischungen**

R. Shabana, H. Ruf



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 2460

Institut für Radiochemie

Trennung von Natrium, Cäsium und Barium mittels eines Anionen-  
austauschers und säurehaltiger wäßrig-organischer Solvensmischungen

R. Shabana und H. Ruf

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Das Adsorptionsverhalten von Na, Cs und Ba auf Dowex 1x8 in HCl- und HNO<sub>3</sub>-Lösungen verschiedener Konzentrationen wurde systematisch erforscht. Die Zugabe mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel führte zu unterschiedlichen Erhöhungen der K<sub>d</sub>-Werte für diese Elemente, woraus sich eine nützliche Trennmethode zur Isolierung trägerfreier Ba-Aktivitäten von Makromengen Cäsium ergab.

Der Einfluß von Art und Gehalt verschiedener Alkohole auf die Adsorption von Ba wurde ebenfalls untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß K<sub>d</sub> mit größer werdendem Alkoholanteil, sowie mit steigender Dielektrizitätskonstante und Alkylkettenlänge des Alkohols zunimmt. Es zeigte sich, daß im Falle von HNO<sub>3</sub>-Lösungen dieses Phänomen stärker ausgeprägt ist.

## ON THE USE OF ANION EXCHANGE RESIN AND ACIDIC-ORGANIC MIXTURES IN THE SEPARATION OF NA, CS AND BA

### Summary

A systematic study was carried out on the adsorption of Na, Cs and Ba on Dowex 1x8 from various concentrations of hydrochloric and nitric acid solutions. The addition of water-miscible organic solvents to the acidic solutions was found to increase the K<sub>d</sub> values for these elements to different extents which elaborates useful methods for the separation of carrier free Ba from macro-quantities of Cs.

The effect of kind and content of the different alcohols on the adsorption of Ba was also investigated. It was found that K<sub>d</sub> increases with the increase of the alcohol content as well as with the increase of both dielectric constant and the chain length of the alcohol. This phenomenon is found to be more pronounced in case of nitric acid media.

# TRENNUNG VON NATRIUM, CÄSIUM UND BARIUM MITTELS EINES ANIONEN- AUSTAUSCHERS UND SÄUREHALTIGER WÄSSRIG-ORGANISCHER SOLVENSMISCHUNGEN

## Einführung

Die Sorption von Metallionen an festen Austauscherharzen aus partiell nichtwässrigen Lösungen ist bereits Gegenstand mehrerer Studien gewesen (1-8). Zu den Eigenschaften wasserlöslicher organischer Solventien, welche von denen des Wassers erheblich abweichen, gehört bekanntlich die nach der Nernst-Thomsonschen Regel die Ionenpaarbildung begünstigende geringere Dielektrizitätskonstante. Durch Auswahl geeigneter Phasenzusammensetzungen lassen sich mit solchen Additiven gezielte Beeinflussungen des Verteilungsverhaltens von Metallionen vornehmen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Bedingungen für elegante selektive Trennverfahren auszuarbeiten. Hat doch die Verwendung organischer Lösungsmittel in Trennsystemen gegenüber dem gebräuchlichen Ein-

satz von Aussalzmitteln den großen Vorteil der leichteren Eliminierbarkeit der ersteren nach der Trennung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Adsorptionsverhalten von Na, Cs und Ba sowohl aus reinen HCl- und  $\text{HNO}_3$ -Lösungen als auch aus Mischungen jeder dieser Säuren mit wasser-mischbaren organischen Lösungsmitteln. Neben diesen Untersuchungen an den genannten Elementen als Vertreter der 1. und 2. Gruppe im Periodensystem sollte - in Ausnutzung der oben genannten Möglichkeiten - auch das Auffinden geeigneter Trennverfahren bezweckt werden, besonders im Hinblick auf die Problemstellung der raschen Isolierung trägerfreier Bariumaktivität von zyklotronbestrahltem Cäsium. Ferner war der Einfluß von Konzentration und Art des organischen Lösungsmittels auf die Adsorption des Bariums aus salpetersauren Lösungen von Interesse.

#### Experimentelles

Reagenzien: Salpetersäure, Salzsäure und organische Lösungsmittel (Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton und Dioxan) waren vom Reinheitsgrad "p.A.". Bei allen Versuchen wurde Dowex 1x8, 100-200 mesh, verwendet. Zur Reinigung desselben in der Chlorid-Form diente in einer Säulenoperation vorgenommene Auswaschen mit viel 6M-HCl, danach mit reichlichen Mengen destillierten Wassers bis zum negativ verlaufenden Säuretest und schließlich Auswaschen mit absolutem Äthanol. Nach anschließendem eintägigen Stehen an der Luft (bei gelegentlichem Durchmischen mit dem Spatel) gelangte die Austauscher-masse zu einer 2-stündigen Wärmebehandlung bei  $70^\circ\text{C}$  in den Trockenschrank und endlich zur Aufbewahrung in einen mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Exsiccator. Entsprechende Behandlung widerfuhr auch dem in der Nitratform benötigten Austauscherharz.

Tracer-Radioisotope: Na-22, Cs-134 und Ba-133 dienten als Tracer-Radionuklide für die entsprechenden Elemente.

Durchführung der Versuche: Die Batch-Experimente wurden in 100 ml-Erlenmeyer-Kölbchen nach Zugabe von jeweils einer bekannten Gewichtsmenge (ca. 1 g) Harz und 20 ml der zu verwendenden Lösung bei langsamer Bewegung mittels eines mechanischen Schüttelgerätes für die Dauer von 20 Stunden bei Raumtemperatur ( $20 \pm 4^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

An aliquoten Teilen der getrennten festen und flüssigen Phasen haben wir die

Aktivitätsmessungen vorgenommen. Auf diese Weise wurde der Verteilungskoeffizient radiometrisch bestimmt und als

$$K_d = \frac{\text{Metallmenge/g trockenes Harz}}{\text{Metallmenge/ml Lösung}}$$

definiert. Zur Messung gelangte die Gamma-Aktivität unter Benutzung eines NaJ(Tl)-Kristalls bei meist zweimaliger Durchführung der Experimente.

Für die Säulenversuche verwendeten wir Säulen von 10 mm Durchmesser und 20 mm Länge, sowie eine jeweils mit der Arbeitslösung vorbehandelte Austauschermasse. Das auf das obere Säulenende gebrachte Probenvolumen betrug etwa 50  $\mu$ l, die bei der nachfolgenden Elution herrschende konstante Durchflußgeschwindigkeit ca. 0,5 ml/Min.

Eine Prüfung der Reinheit der radioaktiv markierten Trennfraktionen erfolgte anhand der mit einem Ge(Li)-Detektor aufgenommenen Gamma-Spektren.

## Ergebnisse und Diskussion

### Adsorption aus salzsauren Lösungen

Ausgedehnte Batch-Versuche dienten dem Studium des Adsorptionsverhaltens von Na, Cs und Ba aus reinen HCl-Lösungen, sowie Mischungen von HCl und verschiedener, mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel (Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton und Dioxan). Sämtliche diesbezüglichen Resultate sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt. Wie man an diesen erkennen kann, werden die betreffenden Elemente aus rein wäßrigen Salzsäure-Lösungen im betrachteten Säurekonzentrationsbereich überhaupt nicht sorbiert. Ein Gehalt von 75 % organischem Lösungsmittel erhöht dagegen die Verteilungskoeffizienten für Barium beachtlich, während die für Na und Cs sich nicht sonderlich ändern. Die Zunahme der  $K_d$ -Werte in Gegenwart organischer Additive ist indes der Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Systems zuzuschreiben, wie man bislang an zahlreichen gemischten Medien beobachtet hat (4-7). Damit ist die Möglichkeit einer nutzvollen Trennung des Bariums von Natrium und Cäsium, wahrscheinlich allgemein der Elemente der 2. Gruppe von solchen der 1. Gruppe des Periodensystems gegeben. Die gewöhnlich feststellbare Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Additive und den  $K_d$ -Werten wurde allerdings bei den hier beschriebenen Untersuchungen nicht gefunden.



### Adsorption aus salpetersauren Lösungen

Die mit  $\text{HNO}_3$ -Lösungen und ihren Mischungen mit organischen Additiven bei Batch-Experimenten erhaltenen Daten für die genannten Elemente befinden sich in den Tabellen III und IV. Tabellen I und III lassen erkennen, daß die  $K_d$ -Werte für die Adsorption von Barium und mehr oder weniger auch Cäsium aus reinen wäßrigen Salpetersäurelösungen im Vergleich zu denen von Salzsäurelösungen hoch sind. Es ist ferner zu bemerken, daß der Einfluß organischer Additive im Falle salpetersaurer Lösungen stärker ausgeprägt ist und sich somit geeignete Verfahren zur Trennung des Bariums von Cäsium und Natrium unschwer herleiten lassen. Daß dadurch auch die ins Auge gefaßte Lösung des Problems der Isolierung trägerfreier Bariumaktivität von Makromengen Cäsium gegeben ist, liegt auf der Hand. - Desweiteren scheint es möglich zu sein, bei Verwendung eines Lösungsmittels mit niedriger Dielektrizitätskonstante in hoher Konzentration auf einer langen Säule Elemente der 1. Gruppe des Periodensystems mit ausreichender Bandenauflösung voneinander zu trennen. Darauf wurde früher bereits hingewiesen (6).

In Tabelle IV kommt ein Zusammenhang zwischen den  $K_d$ -Werten und den Dielektrizitätskonstanten diverser Alkohole (Methanol, Äthanol und Isopropanol) zum Vorschein, nach welchem  $K_d$  mit der Zunahme von Dielektrizitätskonstante und Kettenlänge des Alkoholrests größer wird.

Am Beispiel der Barium-Adsorption aus  $2M\text{-HNO}_3$  haben wir auch den Einfluß von Konzentration und Art des organischen Solvens auf den  $K_d$ -Wert untersucht. Die zugehörigen Daten sind in Fig. 1 dargestellt. Sie zeigen, daß  $K_d$  mit höheren Konzentrationen an organischem Lösungsmittel beträchtlich zunimmt. Bei konstanter Phasenzusammensetzung entspricht die Zunahme des  $K_d$ -wertes der Reihenfolge Methanol < Äthanol < Isopropanol, eine Erscheinung, die mit der Veränderung der Dielektrizitätskonstante sowie der Alkoholkettenlänge im Einklang steht.

### Trennung auf der Säule

Fig. 2 zeigt den Trenneffekt bei Anwendung einer kurzen Säule, sowie einer Elutionslösung konstanter Zusammensetzung aus 75 % Äthanol- $2M\text{-HNO}_3$  bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 ml/Min. Das Diagramm macht deutlich,

daß Barium von Cäsium nach vollständiger Elution des letzteren mittels des genannten Gemisches einwandfrei getrennt wird. Von der Säule läßt sich Barium dann mit  $2M-HNO_3$  herunterwaschen. Die Verwendung einer längeren Säule führt freilich zu einer noch schärferen Auftrennung; sie beansprucht aber mehr Zeit und eignet sich deshalb nicht zur Isolierung kurzlebiger Bariumisotope, welche in zyklotronbestrahltem Cäsium vorkommen.

Den Reinheitsgrad der Trennfaktionen prüften wir durch hochauflösende Gammaskopie mittels eines Ge(Li)-Detektors. Die für die Cs- und Ba-Faktionen charakteristischen Gamma-Spektren sind in Fig. 3 zu sehen. Diese Spektren zeigen in Übereinstimmung mit der Aussage von Fig. 2, daß die beiden Elemente praktisch vollständig voneinander getrennt sind.

Die unternommene Studie ergab, daß sich zur Veränderung des Adsorptionsverhaltens von Barium und Alkalimetallen an Anionenaustauschersäulen im sauren Milieu die Zugabe mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel anbietet. Durch die Verwendung solcher Additive lassen sich wesentlich höhere Trennfaktoren erzielen. So gelingt es mit Hilfe von Zusätzen organischer Solventien niedriger Dielektrizitätskonstante, z.B. Äthanol, Elemente der 2. Gruppe von solchen der 1. Gruppe des Periodensystems an verhältnismäßig kurzen Säulen zu isolieren. Zur Auftrennung der Alkali-Elemente bedarf es jedoch offenbar längerer Säulen.

Einer der Autoren (R. Shabana) dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung sowie Herrn Professor Dr. W. Seelmann-Eggebert, Direktor des Instituts für Radiochemie, für das Stipendium bzw. die Gelegenheit, diese Arbeit in der Bundesrepublik Deutschland auszuführen. Ebenso gebührt Dank Herrn Dr. E. Gantner und Herrn M. Mostafa für die freundlicherweise durchgeführten Gamma-Messungen, außerdem Herrn U. Kaminski für die Beschaffung der Radioisotope.

## Literatur

- 1) J.S. Fritz, D.J. Pietrzyk  
"Non-Aqueous Solvents in Anion-Exchange Separations"  
Talanta 8, 143 (1961)
- 2) J.S. Fritz, T.A. Rettig  
"Separation of Metals by Cation Exchange in Acetone-Water-Hydrochloric Acid"  
Anal. Chem. 34, 1562 (1962)
- 3) J. Korkisch, F. Tera  
"Separation of Thorium by Anion Exchange"  
Anal. Chem. 33, 1264 (1961)
- 4) J. Korkisch, G.E. Januaer  
"Ion Exchange in Mixed Solvents"  
Talanta 9, 957 (1962)
- 5) L.W. Marple  
"The Sorption of Rare Earths on Anion Exchange Resins from Nitric Acid -  
Mixed Solvent Systems"  
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 859 (1964)
- 6) R.R. Ruch, F. Tera, G.H. Morrison  
"Anion Exchange Behaviour of Alkali and Alkaline Earth Elements in  
Dioxane - Mineral Acid Media"  
Anal. Chem. 36, 2311 (1964)
- 7) R. Shabana, H. Ruf  
"Distribution from Mixed Solvents"  
Radiochimica Acta (im Druck)
- 8) N. Souka, A.S. Abdel-Gawad, R. Shabana, K. Farah  
"Adsorption Behaviour of Some Actinides on Zirconium Phosphate from  
Mineral Acid - Alcohol Media"  
Radiochim. Acta 22, 180 (1975)

Anhang

Tabelle I: Einfluß der HCl-Konzentration auf die Adsorption von Na, Cs und Ba an Dowex 1x8

M HCl	$K_d$		
	Na	Cs	Ba
0,05	<0,1	≤0,1	≤0,1
0,1	<0,1	≤0,1	≤0,1
0,5	<0,1	<0,1	≤0,1
1,0	<0,1	<0,1	≤0,1
2,75	<0,1	<0,1	≤0,1



Tabelle III: Einfluß der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf die Adsorption von Na, Cs und Ba an Dowex 1x8

M $\text{HNO}_3$	$K_d$		
	Na	Cs	Ba
0,02	$\leq 0,1$	0,37	8,82
0,06	$\leq 0,1$	0,42	6,98
0,2	$\leq 0,1$	0,2	8,36
0,6	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	12,21
2,0	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	6,84

Tabelle IV: Einfluß der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf die  $K_d$ -Werte bei der Adsorption von Na, Cs und Ba aus Lösungen mit 75 % organischem Lösungsmittel

M $\text{HNO}_3$	Methanol			Äthanol			Isopropanol			Aceton			Dioxan		
	Na	Cs	Ba	Na	Cs	Ba	Na	Cs	Ba	Na	Cs	Ba	Na	Cs	Ba
0,02	<0,1	<0,1	<0,1	1,5	<0,1	18,41	0,20	3,41	37,75	-	0,81	57,12	<0,1	4,07	42,31
0,06	<0,1	<0,1	≤0,1	1,1	0,34	21,62	0,33	3,10	50,34	-	0,23	24,10	<0,1	1,57	5,68
0,2	≤0,1	≤0,1	2,61	0,8	1,13	11,39	0,26	2,26	20,64	-	0,31	9,58	0,39	2,63	2,06
0,6	0,25	0,30	9,33	0,5	0,62	31,16	0,21	2,39	48,71	-	≤0,1	15,96	0,34	1,44	9,68
2,0	0,2	0,41	32,60	0,25	1,0	74,13	0,30	4,53	84,71	-	<0,1	48,92	0,45	2,16	34,52



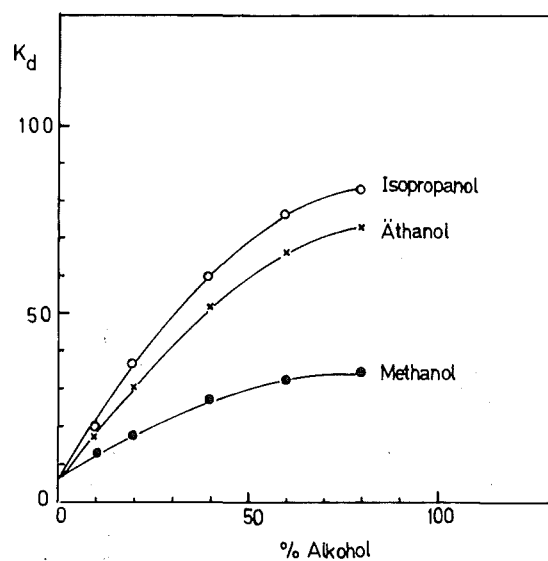


Fig. 1 Einfluß von Art und Konzentration organischer Additive auf die Adsorption von Barium an Dowex 1 aus 2 M -  $\text{HNO}_3$  - Lösung

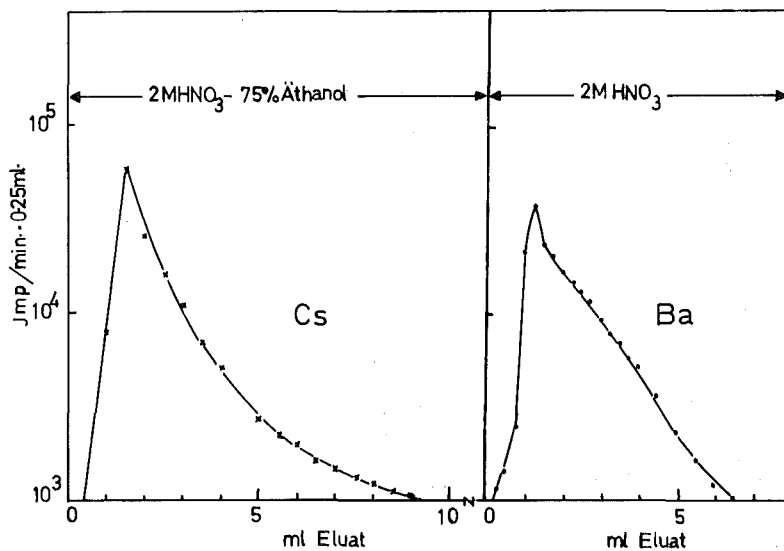


Fig. 2 Trennung von Cäsium und Barium an einer Austauschersäule von 2 cm Höhe und 1 cm Durchmesser bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 ml/Min.

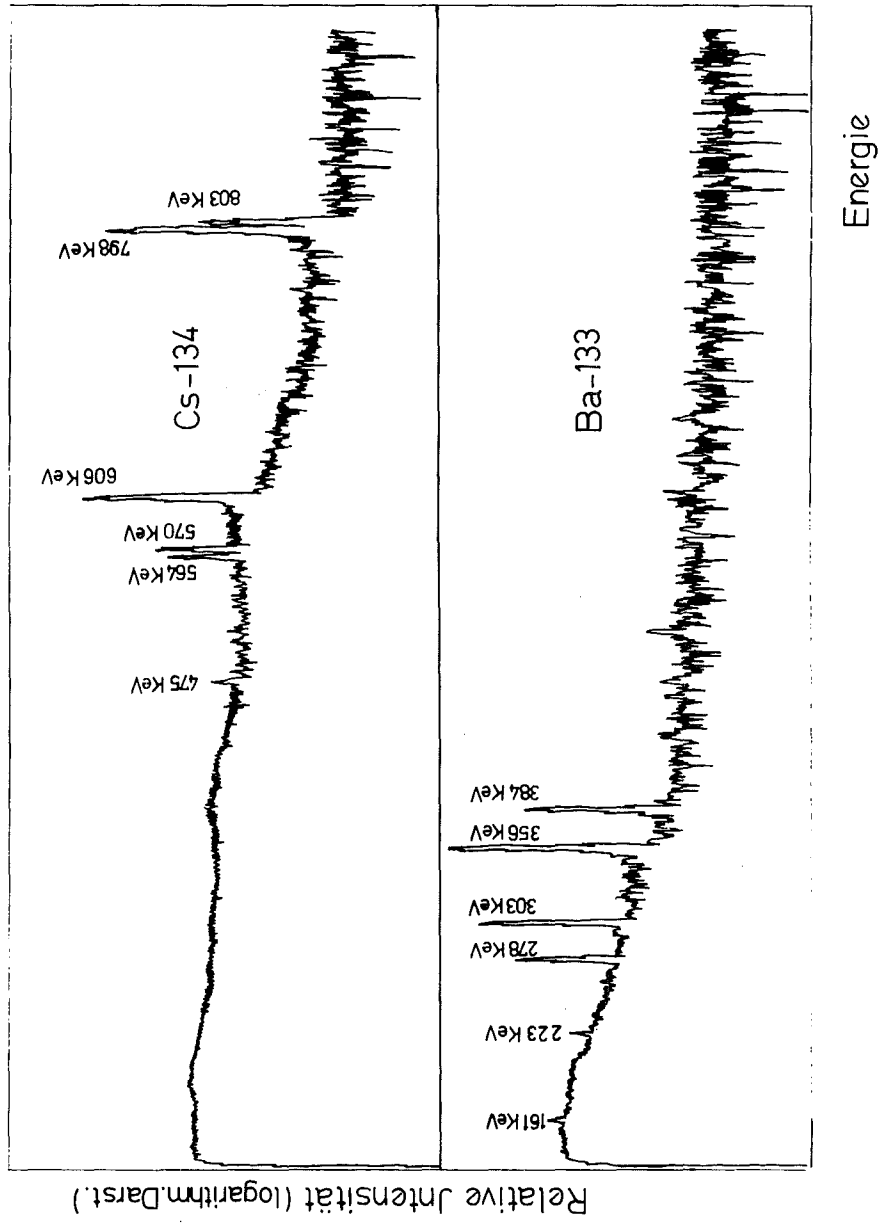


Fig. 3 Für die getrennten Cs- und Ba-Fraktionen typische Gamma-Spektren