

Verteilungschromatographie Seltener Erden unter Verwendung
von Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure. III

Bestimmung des Yttrium-Gehaltes in Dysprosium- und Terbium-Konzentraten

VON HEINZ GROSSE-RUYKEN UND JÜRGEN BOSCHOLM

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Verteilungschromatographie unter Verwendung von Di(2-äthylhexyl)-phosphorsäure als stationäre Phase wurden Yttriumverunreinigungen aus Dysprosium- und Terbium-Konzentraten abgetrennt, anschließend quantitativ mit Arsenazo I bestimmt und für die Ergebnisse die Standardabweichung ermittelt.

Bei der präparativen Trennung der Seltenen Erden durch Kationenaustausch unter Verwendung von ÄDTA-Lösungen als Elutionsmittel sind die Dysprosium- und Terbium-Konzentrate häufig durch Yttrium verunreinigt, weil die Seltenen Erden in der Reihenfolge ... Dy—Y—Tb ... die Trennsäule verlassen. Für diese Fraktionen wurde deshalb eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung des Yttrium-Gehaltes benötigt.¹⁾

Da bei der Verteilungschromatographie mit Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) als stationäre Phase die Seltenen Erden in der Reihenfolge ... Tb—Dy—Ho—Y—Er ... eluiert werden, haben wir die mit geringen Mengen Seltener Erden gesammelten Erfahrungen²⁾ auf größere Einwaagen übertragen und das Yttrium nach Abtrennung von Dysprosium und Terbium spektrophotometrisch mit Arsenazo I bestimmt³⁾.

Experimentelles

Zur Trennung der Seltenen Erden wurde eine temperierbare Trennsäule (24 × 0,4 cm für Einwaagen bis zu 1 mg und 24 × 0,6 cm bei Einwaagen bis zu

1) Teil eines Vertragsforschungsauftrages vom VEB Stickstoffwerke Piesteritz.

2) J. BOSCHOLM u. H. GROSSE-RUYKEN, *J. prakt. Chem.* [4], **26**, 83 (1964).

3) J. S. FRITZ, M. J. RICHARD u. W. J. LAUE, *Analytic. Chem.* **30**, 1776 (1958).

5 mg Me_2O_3) benutzt. Die Säulenfüllung bestand aus silikonisiertem Silicagel (Korngröße 0,03–0,06 mm), das mit toluolischer HDEHP-Lösung (Volumenverhältnis 1:1) beladen war (0,6 ml organische Phase/g Silicagel).

Bei der Beladung der Säule mit Seltenen Erden befand sich die Probe in einem Volumen von etwa 0,5 ml einer 0,1 n HCl-Lösung.

Die Trennung der Seltenen Erden erfolgte bei 40 °C und einer Flußrate von 0,5 ml/cm² · min. Der hierzu notwendige Überdruck von maximal 20 Torr wurde mittels eines Hg-Niveaufäßes hergestellt.

Holmium und alle Lanthaniden mit kleineren Ordnungszahlen wurden mit 1,0 n HCl eluiert, wozu ein Volumen von etwa 10 ml benötigt wurde. Anschließend wurde das Yttrium mit 5 ml einer 1,2 n HCl eluiert.

Das in Fraktionen zu 0,5 ml aufgefangene Eluat wurde mit jeweils 0,4 ml wäßriger Arsenazo-I-Lösung⁴⁾ (0,05proz.) versetzt und hierzu tropfenweise

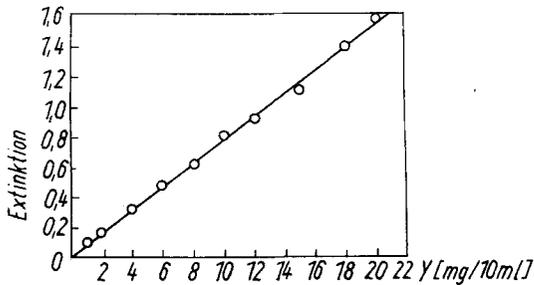


Abb. 1. Eichkurve zur spektrophotometrischen Yttrium-Bestimmung mit Arsenazo I

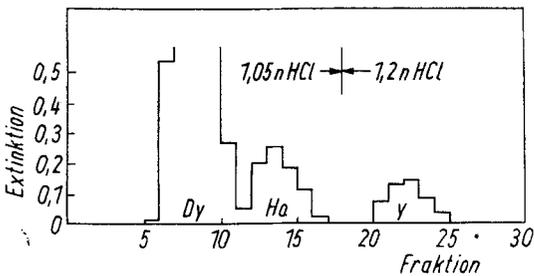


Abb. 2. Elutionskurve bei der Trennung eines Dysprosium-Konzentrates (Modellgemisch: 1 mg Dy, 20 µg Ho, 5 µg Y)

Der Yttrium-Gehalt wurde aus der Extinktion mit Hilfe einer Eichkurve (Abb. 1) erhalten.

konzentrierte NH_3 -Lösung gegeben, bis die Farbe von orange nach rot bzw. bei Gegenwart Seltener Erden nach violett umschlug. Nach Zusatz von 2 ml einer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferlösung vom pH 9,1 (40 g NH_4Cl und 20 ml 25proz. NH_3 -Lösung in 1000 ml H_2O) wurde auf 10 ml aufgefüllt und die Extinktion (gegen eine Blindlösung) in einer 2-cm-Küvette bei 570 mµ mit einem lichtelektrischen Spektrophotometer („Uvispek“, Fa. Hilger & Watts, London) gemessen.

Zur Herstellung der Blindlösung wurden 0,5 ml einer 1 n HCl-Lösung, die mit toluolischer HDEHP gesättigt war, genauso wie die Analysenprobe verarbeitet.

⁴⁾ Das Reagens wurde freundlicherweise vom Institut für organische Chemie der TU Dresden hergestellt.

Ergebnisse

Aus Abb. 2 ergibt sich, daß die Abtrennung von Yttriumspuren (in diesem Fall 0,5% der Einwaage) aus Dysprosium bei Einhaltung der angegebenen experimentellen Bedingungen gut gelingt. Gleichzeitige Anwesenheit von Holmium-Spuren, mit denen man in einem technischen Terbium- oder Dysprosium-Konzentrat rechnen muß, stören nicht, weil sie vor dem Yttrium eluiert werden.

Die Elution mit einer der HDEHP-Konzentration angepaßten HCl-Konzentration ist entscheidend für die Qualität der Trennung. Bei zu hoher HCl-Konzentration überlagern sich die Seltenen Erdfraktionen. Bei zu geringer HCl-Konzentration wird der Yttrium-Peak zu flach. Beides würde sich auf die Genauigkeit der anschließenden Yttrium-Bestimmung nachteilig auswirken. Unter den hier angegebenen Elutionsbedingungen lassen sich vorhandene Holmium-Spuren durch Ausmessung der Extinktion und Vergleich mit einer entsprechenden Eichkurve ebenfalls quantitativ bestimmen.

Bei einem Konzentrat mit Terbium als Hauptbestandteil wird der Terbium-Peak lediglich etwas früher eluiert. Eventuell vorhandenes Dysprosium fällt mit dem Terbium zusammen, während sich die Lage der Holmium- und Yttrium-Peaks nicht ändert.

Modellversuche ergaben, daß sich 5 µg Yttrium in Gegenwart von 1 mg Dysprosium noch recht genau bestimmen lassen (Tab. 1). Aus den angeführten Werten erhält man eine Varianz⁵⁾ von $\pm 5\%$.

Tabelle 1
Modellversuche zur Yttrium-Bestimmung
in Dysprosium

eingesetzte Menge		gefundene Menge	Mittelwert mit Standardabweichung
Dy (mg)	Y (µg)	Y (µg)	
1,04	5,0	4,65	(4,89 ± 0,11) µg
1,04	5,0	5,20	
1,04	5,0	5,00	
1,04	5,0	4,82	
1,04	5,0	4,78	
5,0	5,0	4,10	5,4 µg
5,0	5,0	6,80	
5,0	5,0	5,40	

Die Standardabweichung der Extinktion des Blindwertes (s_B) ergibt sich aus 10 Messungen zu 0,0066. Daraus folgt als Nachweisgrenze für Yttrium

⁵⁾ H. KAISER u. H. SPECKER, Z. analyt. Chem. 149, 46 (1956).

eine Grenzexstinktion E^5):

$$E = 3 \cdot \sqrt[3]{2} s_E = 0,028.$$

Diese Extinktion entspricht einer Yttrium-Menge von $0,32 \mu\text{g}$. Da sich jedoch das Yttrium bei der Abtrennung auf mehrere Fraktionen verteilt, sollte die in der Analysenprobe vorhandene Yttrium-Menge nicht wesentlich kleiner als $5 \mu\text{g}$ sein.

Bei Modellversuchen zur Bestimmung von $0,1\%$ Yttrium in Dysprosium wurde darum von einer 5 mg Einwaage ausgegangen (Tab. 1) und bei Zusatz von $5,0 \mu\text{g}$ Yttrium ein Mittelwert von $5,4 \mu\text{g}$ Yttrium gefunden.

In den Tab. 2 und 3 sind die in einem Dysprosium- bzw. Terbium-Konzentrat aus dem VEB Stickstoffwerke Piesteritz bestimmten Yttrium-Gehalte zusammengestellt. Aus der mitangeführten Standardabweichung ergibt sich, daß die Standardabweichung mit steigendem Yttrium-Gehalt

Tabelle 2
Ergebnisse der Yttrium-Bestimmung
in einem Dysprosium-Konzentrat

Einwaage Dy_2O_3 (mg)	gefundene Menge Y_2O_3 (μg)	Mittelwert mit Standardabweichung
0,574	54,9	(58,3 \pm 0,75) μg Y_2O_3 entsprechend: (10,2 \pm 0,2) % Y_2O_3
0,574	58,5	
0,574	61,0	
0,574	61,6	
0,574	54,9	
0,574	57,8	
0,574	60,8	
0,574	57,1	
0,574	57,7	
0,574	58,2	

Tabelle 3
Ergebnisse der Yttrium-Bestimmung
in einem Terbium-Konzentrat

Einwaage Tb_4O_7 (mg)	gefundene Menge		Mittelwert mit Standardabweichung
	Y_2O_3 (mg)	Y_2O_3 (%)	
5,29	1,003	18,9	(18,7 \pm 0,1) % Y_2O_3
5,76	1,084	18,8	
1,17	0,213	18,2	
1,00	0,186	18,6	
1,00	0,188	18,8	

geringer wird. Die aktivierungsanalytische Yttrium-Bestimmung im gleichen Terbium-Konzentrat ergab einen Wert von 18,6%, also eine sehr gute Übereinstimmung⁶⁾.

Zur Durchführung einer Bestimmung benötigt man eine Zeit von etwa 4 Stunden, wobei die Säulentrennung etwa 3 Stunden beansprucht. Gegenüber einer analytischen Trennung unter Verwendung von Kationiten als stationäre Phase und Komplexbildnern als Elutionsmitteln hat die beschriebene Methode den Vorteil der wesentlich größeren Trennfaktoren für die hier interessierenden Seltenen Erden. Außerdem ist das Eluat frei von Komplexbildnern, die evtl. bei der Weiterverarbeitung stören.

⁶⁾ H. GROSSE-RUYKEN u. M. WIRSIG (unveröffentlicht).

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie und Institut für Anwendung radioaktiver Isotope der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1964.