

Ein Beitrag zur quantitativen aktivierungsanalytischen Reinheitsbestimmung von Seltenerdoxiden

Von

H. Bildstein und Helga Auer-Welsbach

Mit 3 Abbildungen

Aus dem Institut für Chemie, Reaktorzentrum Seibersdorf, Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie, Ges. m. b. H., A-1082 Wien, Lenaugasse 10, und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 11. März 1964)

Eine quantitative Spurenbestimmung von Europium in Gadolinium, Praseodym in Neodym und Lutetium in Ytterbium konnte durch Aktivierung der Proben und nachfolgende Abtrennung am Kationenaustauscher Dowex 50W \times 8 ausgearbeitet werden. Eine vollständige Trennung von Europium und Gadolinium sowie Praseodym und Neodym konnte mit wäßrigen Ammonium- α -hydroxyisobutyrat-Lösungen erreicht werden. Für die Trennung von Ytterbium und Lutetium erwies sich Ammoniumlactat als geeigneter. Die Position der Elutionspeaks war in jedem Fall einwandfrei reproduzierbar.

Mit Hilfe dieses Verfahrens bestimmten sich die Restverunreinigungen in den verwendeten Präparaten zu 0,065 μg $\text{EuO}_{1,5}/\text{mg}$ $\text{GdO}_{1,5}$; 1,2 μg $\text{PrO}_{1,83}/\text{mg}$ $\text{NdO}_{1,5}$ und 1,5 μg $\text{LuO}_{1,5}/\text{mg}$ $\text{YbO}_{1,5}$.

A quantitative determination of Eu in Gd, Pr in Nd, and Lu in Yb has been performed by activation of the samples followed by separation on cation exchanger Dowex 50W \times 8. Complete separation in the systems Eu—Gd and Pr—Nd was achieved with aqueous ammonium α -hydroxyisobutyrate solutions, ammonium lactate giving better results in the case of Yb and Lu. In all cases the reproducibility of the position of the elution peaks was satisfactory.

Using this separation technique the residual impurities in the given samples were estimated to 0,065 μg $\text{EuO}_{1,5}/\text{mg}$ $\text{GdO}_{1,5}$; 1,2 μg $\text{PrO}_{1,83}/\text{mg}$ $\text{NdO}_{1,5}$, and 1,5 μg $\text{LuO}_{1,5}/\text{mg}$ $\text{YbO}_{1,5}$ respectively.

1. Einführung

Wegen der hohen Neutroneneinfangquerschnitte der Seltenerdmetalle und der günstigen Halbwertszeiten der Reaktionsprodukte eignet sich die Aktivierungsanalyse sehr gut zur Spurenbestimmung von Seltenerdverunreinigungen. Da sich in diesem Falle außer den gesuchten Spurenaktivitäten auch eine beträchtliche Aktivität des Hauptbestandteiles ergibt, ist eine chemische Trennung der bestrahlten Proben notwendig. Die Trennung der Seltenerdelemente im Mikromaßstab wird am günstigsten chromatographisch durchgeführt. Unter den α -Hydroxycarbonsäuren, wie Milchsäure, α -Hydroxyisobuttersäure und Glykolsäure, erweist sich α -Hydroxyisobuttersäure für die Trennung der leichten und mittleren Seltenerdelemente am geeignetsten, während sich für die Trennung der schweren Seltenerdelemente Milchsäure besser eignet¹.

In den meisten Fällen wird die Trennung der Seltenerdelemente durch Gradientenelution erreicht, wobei die wirksame Konzentration des Komplexbildners kontinuierlich erhöht wird. Dies kann entweder durch pH-Steigerung (Mischen von Lösungen mit verschiedenem pH-Wert) oder durch Erhöhung der Gesamtkonzentration der Elutionslösung — meist bei gleichbleibendem pH-Wert — erreicht werden. Diesbezügliche Arbeiten wurden bereits vielfach in der Literatur² beschrieben.

Da es sich im vorliegenden Fall hauptsächlich um die Trennung binärer Gemische handelt, bietet eine Gradientenelution gegenüber einer Trennung mit wenigen diskreten Stufen verschiedenen pH-Wertes keine nennenswerten Vorteile, da von vornherein die für das betreffende Paar günstigste Konzentration gewählt werden kann. Für eine quantitative Bestimmung ist eine vollständige Trennung benachbarter Elemente sowie eine genaue Reproduzierbarkeit der Elutionspositionen notwendig.

Dies setzt eine hohe Genauigkeit hinsichtlich der Eluenskonzentration und -zusammensetzung voraus. Aus diesem Grunde wurde die Einstellung durch Mischen der berechneten Mengen α -Hydroxyisobuttersäure bzw. Milchsäure und Ammoniak von bekanntem Gehalt der üblichen Einstellung über den pH-Wert der Lösung vorgezogen. Die Elutionssysteme sind dann durch die Angabe der Gesamtkonzentration (Einwaagekonzentration der α -Hydroxyisobuttersäure bzw. Milchsäure) und des Neutralisations-

¹ B. K. *Preobrazhenskii*, A. V. *Kalyamin* und O. M. *Lilova*, *Radiokhimiai* **2**, 239 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 18020 b (1960).

² G. R. *Choppin* und R. J. *Silva*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 153 (1956); H. L. *Smith* und D. C. *Hoffmann*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 243 (1956); H. *Große-Ruyken* und H. *Rommel*, *Isotopentechnik* **3**, 66 (1962); K. *Wolfsberg*, *Anal. Chem.* **34**, 518 (1962); M. *Vobecky* und A. *Mastalka*, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **28**, 709 (1963); D. L. *Massart* und J. *Hoste*, *Anal. Chim. Acta* **28**, 378 (1963); K. *Rengan* und W. W. *Meinke*, *Analyt. Chem.* **36**, 157 (1964); M. M. *Zeligman*, *Analyt. Chem.* **37**, 524 (1965).

grades x , gemäß der Schreibweise $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{1-x}$ - α -hydroxyisobutyrat bzw. $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{1-x}$ -lactat eindeutig charakterisiert. Der Neutralisationsgrad x bedeutet dann die beim Herstellen der Lösung auf 1 Mol Säure zugesetzte Ammoniakmenge.

Experimenteller Teil

2.1. Chemikalien

Die Seltenerdpräparate wurden von der Firma Fluka bezogen und waren als 99,9proz. deklariert. Für die Herstellung des Elutionsmittels wurde

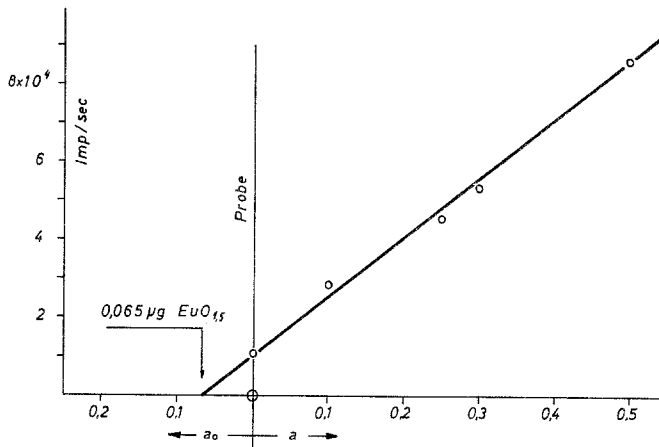


Abb. 1. Bestimmung von Eu in Gd nach dem Zumischverfahren
 a = auf 1 mg $\text{GdO}_{1,5}$ zugesetzte Menge $\text{EuO}_{1,5}$ in μg
 a_0 = μg $\text{EuO}_{1,5}$ im Ausgangsmaterial

α -Hydroxyisobuttersäure purum der Firma Fluka, Milchsäure purum der Firma Rohrbeck und Ammoniak p. a. der Firma Merck verwendet.

2.2. Seltenerdlösungen

Von allen untersuchten Seltenen Erden wurden Stammlösungen hergestellt, welche jeweils 1 mg $\text{LnO}_{1,5}/\text{ml}$ enthielten. Ihr Gehalt wurde komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure gegen Xylenorange als Indikator nach *Lyle* und *Rahman*³ bestimmt.

Die Eichungen für die quantitativen Bestimmungen wurden nach dem Zumischverfahren durchgeführt. Alle Proben wurden in Plastikkapseln bei 70° C eingedampft, im Reaktor bestrahlt, mit schwach salpetersaurer Trägerlösung aufgenommen und anschließend chromatographiert.

2.3. Elutionsmittel

Das Elutionsmittel wurde durch entsprechende Verdünnung von ca. 2,5 m-Stammlösungen von α -Hydroxyisobuttersäure bzw. Milchsäure und Ammoniak

³ *S. J. Lyle* und *Md. M. Rahman*, *Talanta* [London] **10**, 1177 (1963).

hergestellt. Der Gehalt der Hydroxysäuren wurde durch Titration nach *Bauer* und *Moll*⁴ und der des Ammoniaks durch Titration nach *Menzel*⁵ überprüft. Für alle durchgeführten Trennungen wurden 0,25 m wäßrige Lösungen von α -Hydroxyisobuttersäure bzw. Milchsäure verwendet, deren Neutralisationsgrad schrittweise erhöht wurde. Die entsprechenden Werte sind an geeigneter

Stelle angegeben. Zusätzlich wurden noch die pH-Werte der einzelnen Elutionsstufen gemessen; die Messungen erfolgten an einem Metrohm pH-Meter E 396 in Verbindung mit einer Glaselektrode EA 121 \times .

2.4. Trennanordnung

Für alle Trennungen wurde eine Glassäule von 260×4 mm verwendet, welche mit Dowex 50 W $\times 8$, 200–400 mesh (Ammoniumform) beschickt war. Das Elutionsmittel wurde mit Hilfe einer LKB-Miniflowpumpe mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ durch die Säule geleitet. Alle Elutionen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Registrierung der Aktivitäten erfolgte im Bohrlochkristall, der gegenüber Geiger-Müller-Zählrohren eine verschwindende Totzeit hat. Als Meßgerät diente ein Philips-einkanal 4231 mit Ausdrückung der Meßresultate.

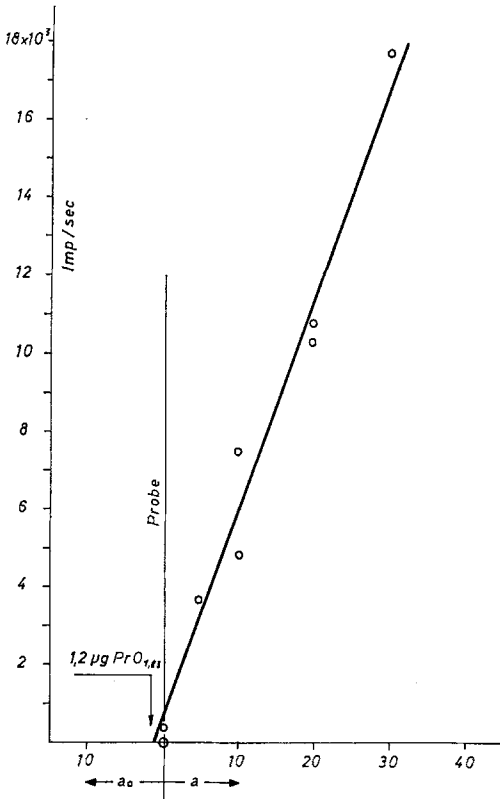


Abb. 2. Bestimmung von Pr in Nd nach dem Mischverfahren

a = auf 1 mg $\text{NdO}_{1,5}$ zugesetzte Menge $\text{PrO}_{1,88}$ in μg
 a_0 = μg $\text{PrO}_{1,88}$ im Ausgangsmaterial

2.5. Bestimmung von Europium in Gadolinium

Es wurden vier Mischungen von 0,10, 0,25, 0,30 und 0,50 μg $\text{EuO}_{1,5}$ in je 1 mg $\text{GdO}_{1,5}$ hergestellt und in der hydraulischen Rohrpost des Reaktors bei $1,5 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ (2 MW) 1,5 Stdn. bestrahlt, ca. 12 Stdn. ausgekühlt, mit 0,8 mg Europium-Träger in salpetersaurer Lösung versetzt und an der Säule sorbiert.

⁴ H. Bauer und H. Moll, „Die organische Analyse“, S. 314, 4. Aufl., Leipzig 1960.

⁵ H. Menzel, Z. Anorg. Allgem. Chem. **164**, 4 (1927).

Die Abtrennung des Europiums von Gadolinium erfolgte mit zwei diskreten Stufen, wobei 15 ml α -Hydroxyisobutyratlösung mit einem Neutralisationsgrad $x = 0,425$ und 50 ml Lösung mit $x = 0,475$ eine optimale Trennung ergaben. Die pH-Werte dieser Lösungen betragen $3,97 \pm 0,03$ bzw. $4,06 \pm 0,03$. Der Zeitbedarf lag bei ca. 8 Stdn.

Die über die gesamte Europiumbande aufsummierten Aktivitätswerte wurden gegen die Europiumkonzentration aufgetragen. Die Abweichungen von einer Ausgleichsgeraden waren äußerst gering; durch Extrapolation

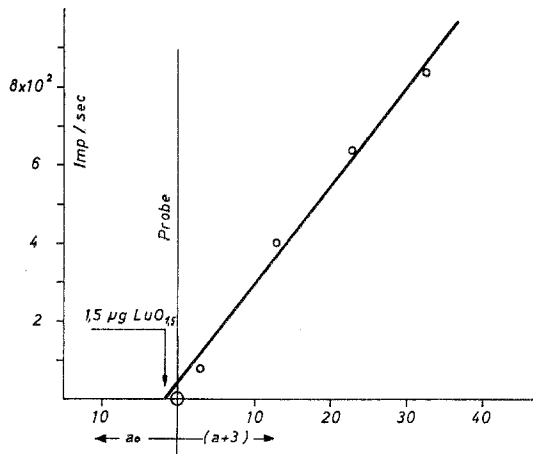


Abb. 3. Bestimmung von Lu in Yb nach dem Zumischverfahren
 a = auf 1 mg YbO₃ zugesetzte Menge LuO_{1,5} in µg
 a_0 = µg LuO_{1,5} im Ausgangsmaterial

auf die Aktivität „Null“ konnte auf einen Europiumgehalt von $0,065 \mu\text{g EuO}_{1,5}/\text{mg GdO}_{1,5}$ (ca. 0,01% Eu) im Ausgangsgadolinium geschlossen werden. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der Europiumkonzentration des nicht dotierten GdO_{1,5} überein. Die beobachteten maximalen Abweichungen betragen $\pm 10\%$ des Sollwertes. Abb. 1 zeigt die erhaltene Eichgerade.

2.6. Bestimmung von Praseodym in Neodym

Es wurden vier Mischungen von 5, 10, 20 und 30 µg PrO_{1,83} in je 1 mg NdO_{1,5} hergestellt und in einer Eckposition des Reaktors bei ca. $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ und einer Leistung von 4,5 MW 0,75 Stdn., oder bei einer Leistung von 2,5 MW 1,5 Stdn. bestrahlt, ca. 12 Stdn. ausgekühlt und vor der Trennung mit 1 mg Praseodym-Träger in salpetersaurer Lösung versetzt.

Das Elutionsprogramm bestand aus zwei Stufen. Für die erste Stufe wurden 15 ml Ammonium- α -hydroxyisobutyratlösung mit einem Neutralisationsgrad $x = 0,70$, für die zweite Stufe 50 ml Lösung mit $x = 0,75$ verwendet. Die pH-Werte betragen $4,28 \pm 0,03$ bzw. $4,36 \pm 0,03$. Für die Trennung wurden ca. 7 Stdn. benötigt.

Die über die gesamte Praseodymbande aufsummierten Aktivitätswerte wurden gegen die Praseodymkonzentration aufgetragen; durch diese Meßpunkte wurde eine Ausgleichsgerade gelegt. Die Extrapolation auf die Aktivität „Null“ ergab einen Praseodymgehalt von $1,2 \mu\text{g PrO}_{1,83}/\text{mg NdO}_{1,5}$ (ca. $0,1\%$ Pr) im Ausgangsneodym. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der Praseodymkonzentration des nicht dotierten Neodyms überein. Die beobachteten maximalen Abweichungen lagen bei $\pm 20\%$ des Sollwertes. Die Praseodymeichgerade ist aus Abb. 2 ersichtlich.

2.7. Bestimmung von Lutetium in Ytterbium

Es wurden drei Mischungen von 10, 20 und $30 \mu\text{g LuO}_{1,5}$ in je $1 \text{ mg YbO}_{1,5}$ hergestellt und in einer Eckposition des Reaktors bei $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ($2,5 \text{ MW}$) $1,5 \text{ Stdn.}$ bestrahlt. Die Proben mußten allerdings länger als 37 Stdn. ausgekühlt werden, damit nur die Aktivität von ^{177}Lu registriert wurde. Jede Mischung wurde mit 1 mg Lutetium-Träger in salpetersaurer Lösung versetzt und an der Säule sorbiert.

Versuche mit $0,25 \text{ m-Ammonium-}\alpha\text{-hydroxyisobutyrat}$ -lösungen zeigten, daß Lutetium und Ytterbium mit diesem Elutionsmittel nicht vollständig getrennt werden konnten. Daher erfolgte die Abtrennung des Lutetiums von Ytterbium mit $0,25 \text{ m-Ammoniumlactat}$ -lösungen und einem Neutralisationsgrad $x = 0,25$. Die Trennung wurde einstufig durchgeführt. Der pH-Wert der Ammoniumlactatlösung lag bei $3,37 \pm 0,03$. Der Zeitbedarf betrug allerdings 17 Stdn.

Die Aktivitäten wurden über die gesamte Lutetiumbande aufsummiert. Die Zuordnung der Konzentrationswerte erfolgte unter Berücksichtigung des aus der Reaktion $^{176}\text{Yb} \xrightarrow{\alpha, \gamma} ^{177}\text{Yb} \xrightarrow{\beta^-} ^{177}\text{Lu}$ resultierenden Aktivitätsbetrages, der einer Menge von $3 \mu\text{g}$ bestrahltem Naturlutetium äquivalent ist. Auch im nicht dotierten $\text{YbO}_{1,5}$ mußte diese $3 \mu\text{g LuO}_{1,5}$ äquivalente Aktivität berücksichtigt werden. Durch Auftragung der Aktivitätssummen gegen die korrigierten Lutetiumkonzentrationen läßt sich eine Ausgleichsgerade legen, die nur wenig von den einzelnen Meßpunkten abweicht. Die Extrapolation auf die Aktivität „Null“ ergab einen Lutetiumgehalt von $1,5 \mu\text{g LuO}_{1,5}/\text{mg YbO}_{1,5}$ (ca. $0,15\%$ Lu) im Ausgangsytterbium. Die beobachteten maximalen Abweichungen betragen $\pm 10\%$ des Sollwertes. Abb. 3 zeigt die Eichkurve für die Lutetiumbestimmung in Ytterbium.

Es sei erwähnt, daß in allen drei besprochenen Fällen unter den genannten Bedingungen die Elutionspositionen einwandfrei reproduzierbar waren.

Herrn *H. Manhartberger*, der eine große Zahl von Versuchen sorgfältig durchgeführt hat, danken wir für seine wertvolle Mitarbeit.