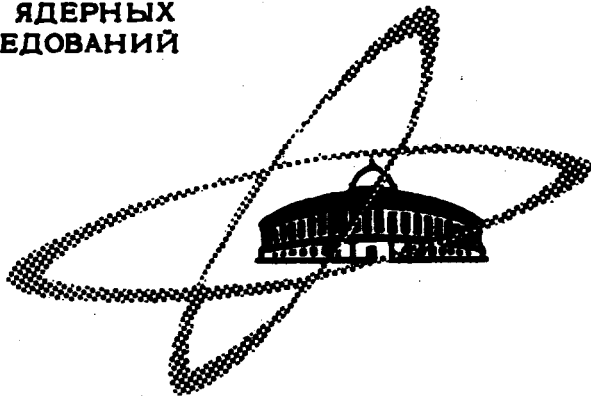


2-192

21/VII-69

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.



12 - 4493

Я. Чапкевич, К. А. Гаврилов, Я. Микульски,  
Ом Сан Ик, З. Шегловски

ЭКСТРАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ  
ТДБАБ - ЭЛЕКТРОЛИТЫ

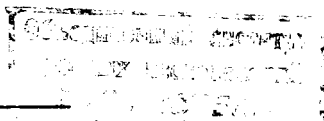
12 - 4493

4876/2 upr

Я. Чапкевич\*, К.А. Гаврилов, Я. Микульски\*\*,  
Ом Сан Ик, З. Шегловски\*\*

ЭКСТРАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ  
ТДБАВ - ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Направлено в "Радиохимию"



---

\* Ягеллонский Университет, кафедра общей химии, Краков.

\*\* Институт ядерной физики, Краков.

### В в е д е н и е

Как известно, в последние годы в экстракционных процессах, связанных с выделением различных элементов, широкое применение получили высокомолекулярные амины и, в частности, четвертичные аммониевые основания /1-8/. Четвертичные амины, как органические электролиты, являются катионными поверхностно-активными веществами и могут использоваться в качестве жидких ионообменников. Наряду с высокой экстракционной способностью они более устойчивы к радиационному воздействию и гидролизу, чем, например, фосфорноорганические соединения. Это в значительной степени и предопределило их применение в ядерной химии и технологии не только при переработке ядерного топлива, но и при выделении значительных количеств трансплутониевых элементов.

Естественно, что эти свойства четвертичных аминов могут быть успешно использованы и в радиохимических исследованиях, связанных с переработкой облученных тяжелыми многозарядными ионами мишеней из Th, U, Np, Pu, Am или получением образцов этих элементов с высокой степенью чистоты.

Нам представлялось интересным исследовать экстракционные свойства некоторых редкоземельных и актинидных элементов тридодецилбутиламмониевым бромидом (ТДБАБ) из различных неорганических элект-

тролитов. ТДБАБ синтезирован впервые доктором Я.Чапкевичем в Ягеллонском университете на кафедре общей химии.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались следующие радиоактивные изотопы:  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ .  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Pu(VI)}$  получены окислением их пяти- и четырехвалентной формы соответствующими окислителями.

Хроматографически чистый тридодецилбутиламмониевый бромид растворялся в дихлорэтано. Экстракция  $\text{U}$ ,  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$  из солянокислых сред (от 0,1М до 10М) проводилась 0,05М раствором ТДБАВ, а трехвалентных лантанидов и актинидов - 0,2М раствором ТДБАВ из азотнокислых литиевых растворов (от 0,1М до 8М) при постоянной концентрации  $\text{HNO}_3$ , равной 0,01М. Опыты проводились при комнатной температуре в конических стеклянных пробирках с притертой пробкой. Общий объем экстракционной системы составлял 2 мл. Соотношение фаз 1:1. Перемешивание раствора производилось в течение 30 мин. После расслаивания из каждой фазы троекратно отбирались аликвотные части раствора (0,1 мл) и после их высушивания производились соответствующие радиометрические измерения. Перед началом опытов было найдено оптимальное значение времени, необходимое для достижения полного равновесия в экстракционной системе.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения  $^{233}\text{U}$  от времени при его экстракции 0,05 М раствором ТДБАВ из 6М раствора  $\text{HCl}$ . Как видно, полное равновесие достигается в течение 25 минут.

Выше уже отмечалось, что соли четвертичных аммониевых оснований являются жидкими анионообменниками. Поэтому для извлечения

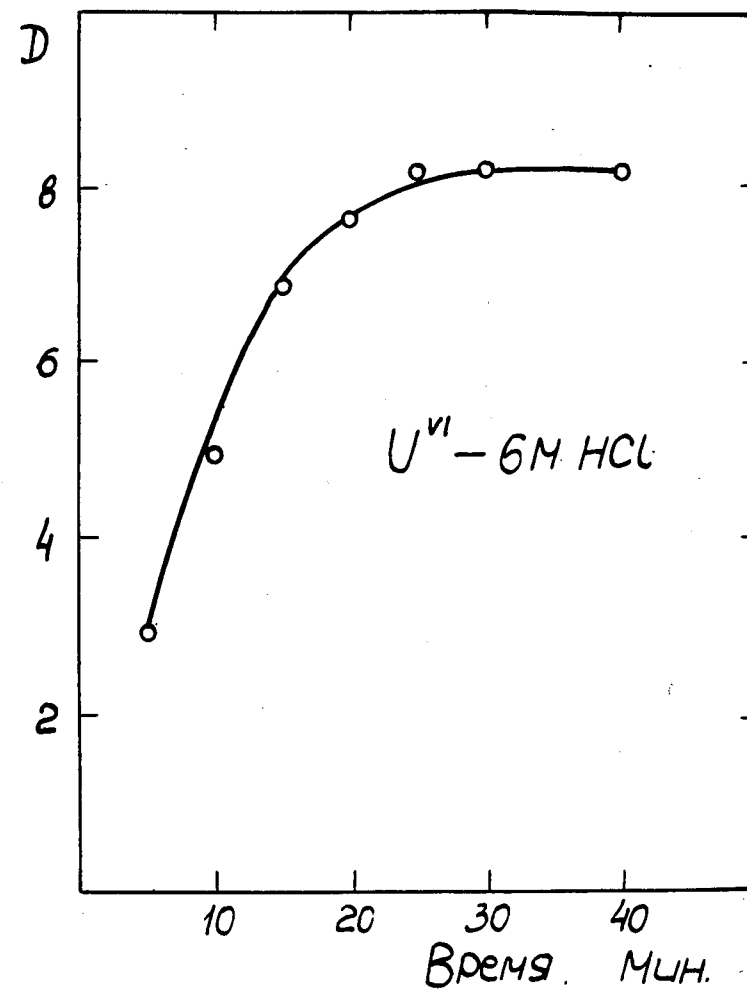
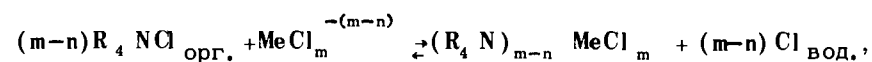


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения  $^{233}\text{U}$  от времени при экстракции 0,05М раствором ТДБАВ из 6М раствора  $\text{HCl}$ .

неорганических солей металлов аминами необходимо образование анионных комплексов. Отсюда следует, что коэффициент распределения данного иона металла будет, в основном, определяться его способностью образовывать анионы. В общем случае процесс экстракции аминами из солянокислых растворов можно представить в виде уравнения



где  $m$  - число ионов хлора в комплексном анионе,  $n$  - валентность данного элемента.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов распределения ( $D$ ) для шестивалентных форм  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$ ,  $PuO_2^{2+}$ , а также для  $Pu^{4+}$  в зависимости от концентрации соляной кислоты. Из рисунка видно, что коэффициенты распределения этих элементов в слабых солянокислых растворах довольно малы и резко возрастают при увеличении концентрации  $HCl$ , достигая своего максимального значения в 5M  $HCl$ .

Хорвиц с сотрудниками /10-12/ установили, что трехвалентные редкоземельные и трансурановые элементы практически не экстрагируются из растворов неорганических кислот. Эти элементы могут экстрагироваться четвертичными аминами из растворов сильных электролитов, например,  $LiNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$  при низких концентрациях водородных ионов в растворе. В этих условиях редкоземельные и трехвалентные трансурановые элементы образуют анионные комплексы /13/ типа  $[Me(NO_3)_4]^-$  или  $[Me(NO_3)_5]^{2-}$ .

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента распределения  $Ce$ ,  $Pm$ ,  $Eu$  и  $Tb$  в зависимости от концентрации  $LiNO_3$ , полученная при экстракции 0,2M ТДБАБ при постоянной концентрации  $HNO_3$ , равной 0,01M. Из рисунка видно, что коэффициент распределе-

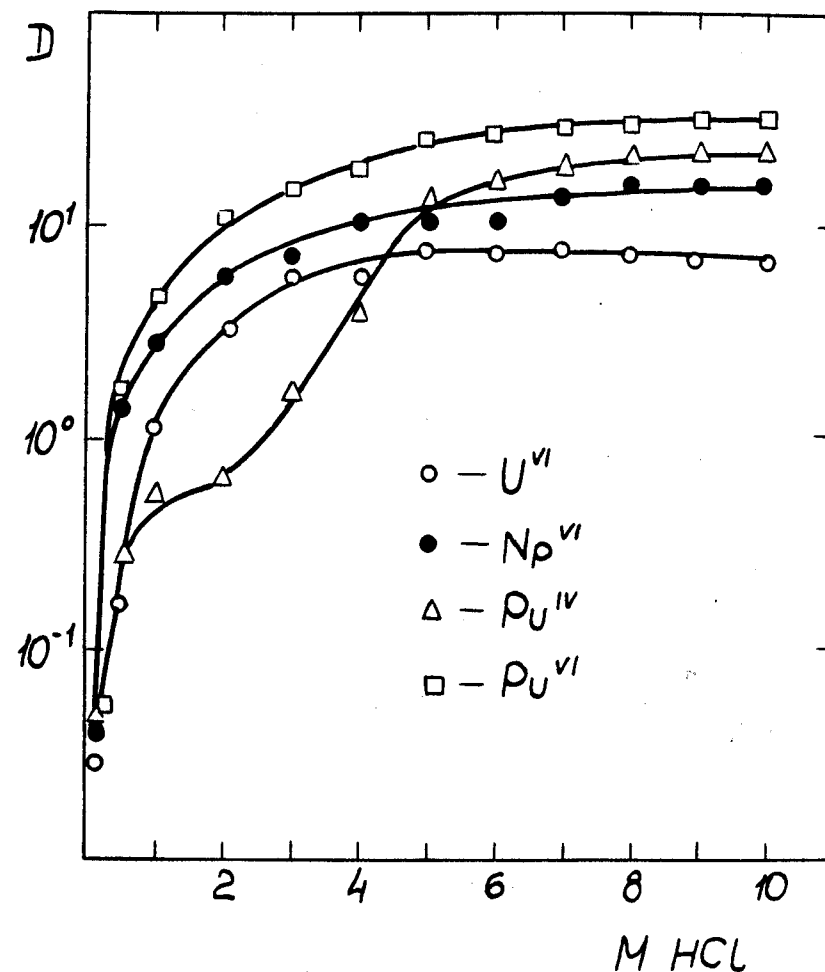


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения для шестивалентных форм  $U$ ,  $Np$ ,  $Pu$  от концентрации  $HCl$ . Экстрагент 0,05M ТДБАБ.

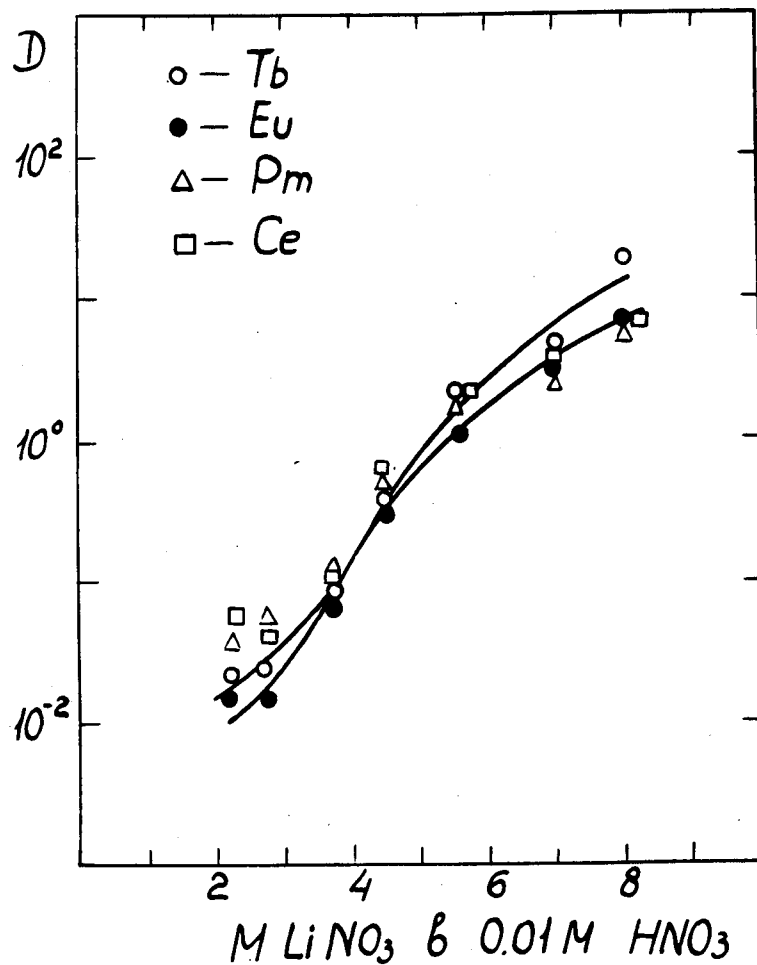


Рис.3. Зависимость коэффициентов распределения Tb, Eu, Pm, Ce, от концентрации  $\text{LiNO}_3$ . Экстрагент 0,2М ТДБАБ, концентрация  $\text{HNO}_3$  равна 0,01М.

ния редкоземельных элементов возрастает с увеличением концентрации азотнокислого лития.

На рис. 4 представлена зависимость коэффициентов распределения от концентрации азотнокислого лития для америция и кюрия. Здесь наблюдается взаимное перекрытие кривых коэффициентов распределения америция и кюрия в области концентрации азотнокислого лития, равной 5,5М, в то время как для исследованных редкоземельных элементов эта область находится при  $\approx 5$ М. Этот эффект, возможно, связан с началом образования других анионных форм вышеуказанных элементов при высокой концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$ .

Сравнение коэффициентов распределения редкоземельных и трансплутониевых элементов в данных условиях дает возможность провести их четкое групповое разделение.

Авторы благодарят академика Г.Н.Флерова за предоставленную возможность выполнить данную работу, Т.Домбровского и Ким Юн Бона за помощь в проведении экспериментов.

#### Выводы

1. Исследована зависимость коэффициентов распределения шестивалентных форм урана, нептуния и плутония от концентрации соляной кислоты в системе ТДБАБ-НСI.

2. Исследована зависимость коэффициентов распределения некоторых редкоземельных и трансплутониевых элементов при концентрации азотнокислого лития. Установлено, что при концентрации, равной 8М, возможно четкое разделение этих групп.

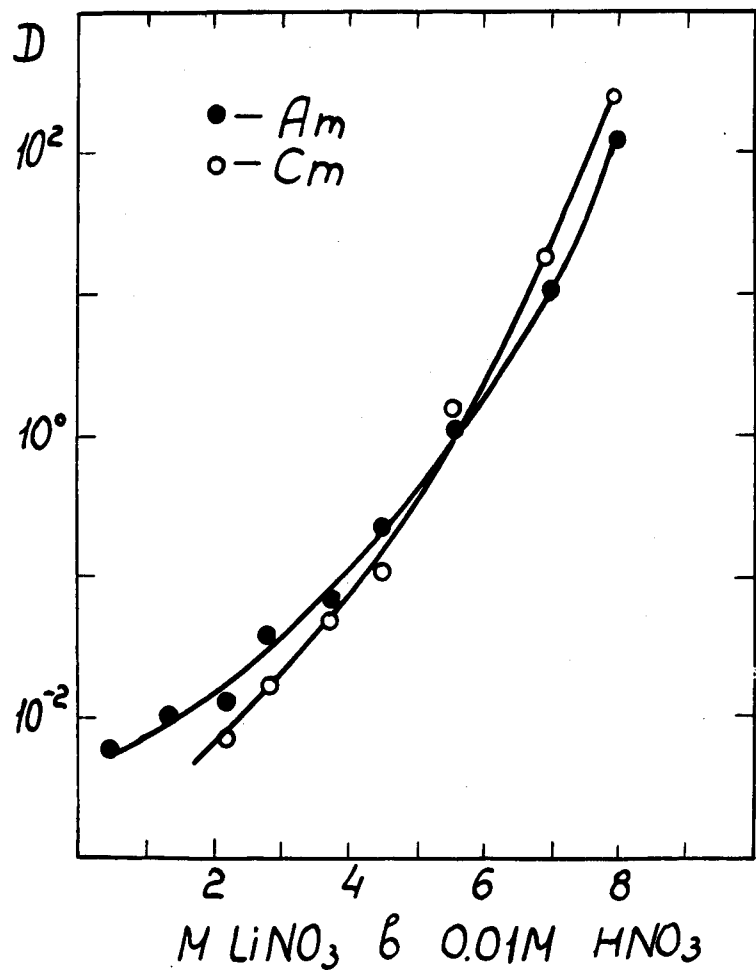


Рис.4. Зависимость коэффициентов распределения Am и Cm от концентрации LiNO<sub>3</sub>. Экстрагент 0,2М ТДБАБ, концентрация HNO<sub>3</sub> равна 0,01М.

Л и т е р а т у р а

1. W.J.Mack, Anal. Chem., 30, 1902 (1958).
2. W.J.Mack, G.L.Booman, M.E.Kussy, J.E.Rein, Anal. Chem., 33, 1775 (1961).
3. A.M.Wilson, L.Churchill, K.Kiluk, P.Hovsepien, Anal. Chem., 34, 203 (1962).
4. Л.М. Гиндин, С.Н. Иванова, А.А. Мазировка, Л.Я.Миронова. Ж.неорг. химии 10, 502 (1965).
5. Л.М. Гиндин, П.И. Бобиков, Э.Ф.Коуба, И.Ф.Копп, А.М.Розин, Н.А.Тер-Оганесов, Н.И.Загорская. АН СССР 122, 445 (1958).
6. С.Н. Иванова, Л.М. Гиндин, Л.Я.Миронова. Ж. неорг. химии 12, 1638 (1967).
7. G.Koch, Radiochim.Acta 4, 128 (1965).
8. F.L.Moore, Anal. Chem., 38, 510 (1966).
9. R.Bacm, Radiochim. Acta, 9, 130 (1968).
10. E.P.Horwitz, C.A.A.Bloomquist, L.J.Sauro, D.J.Henderson, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2313 (1966).
11. E.P.Horwitz, L.J.Sauro, C.A.A.Bloomquist. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2033 (1967).
12. E.P.Horwitz, C.A.A.Bloomquist, K.A.Orlandini, D.J.Henderson. Radiochim. Acta, 8, 127 (1967).
13. W.Müller. Actinides Rev., 1, 71 (1967).

Рукопись поступила в издательский отдел  
16 мая 1969 года.