

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

12-86-560

Ю.С.Короткин, Ли Рак Сер

**ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНА-140
И БАРИЯ-140
СМЕСЯМИ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНА
И ТРИБУТИЛФОСФАТА**

1986

Экстракции РЗЭ смесями β-дикетонов и нейтральных фосфорорганических экстрагентов посвящено значительное число работ^{/1-5/}. Тем не менее, остается неясным ряд вопросов, в частности, вопрос о составе экстрагирующихся комплексов при изменении в широком диапазоне концентрации экстрагентов и кислотности. Обычно при определении состава основного экстрагируемого комплекса считается, что образуется только один комплекс. Однако это вовсе не очевидно, так как в исследованиях такого рода применяются высокие концентрации экстрагентов от 0,1 моль/л и выше, что не позволяет изучать тонкие детали механизмов экстракции из-за резкого сдвига равновесия в сторону образования основного экстрагирующегося комплекса, при этом образование других комплексов подавляется, и они не проявляются в зависимостях состав-свойство. Примером являются работы по экстракции РЗЭ смесями НТТА /теноилтрифторацетона/ и ТБФ /трибутилфосфата/, в которых показано, что основной экстрагирующийся комплекс в максимуме извлечения имеет состав $M_3(ТТА)_3 (ТБФ)_2$. Максимальное извлечение здесь приходится на ту область кислотности, где РЗЭ уже в заметной доле гидролизваны. В связи с этим представляло интерес изучение экстракции La при низких концентрациях экстрагентов на фоне инертного электролита ($NaClO_4$) в области pH = 1-6, что могло привести к заметному усилению влияния гидролиза лантана на состав его смешанных комплексов с НТТА и ТБФ. Одновременно определяли поведение материнского Ba в этой системе экстрагентов. Экстракция пары $^{140}Ba - ^{140}La$ смесями экстрагентов в широком интервале pH до настоящего времени не изучалась, хотя такие данные нужны для оптимизации экстракционно-хроматографических условий при использовании ^{140}Ba как генератора высокочистого изотопа ^{140}La .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы применялись растворы чистых ТБФ и НТТА в бензоле. Препараты $^{140}Ba - ^{140}La$ упаривались 2-3 раза с азотной кислотой, затем несколько раз - с хлорной кислотой. Далее осадок растворялся в хлорной кислоте с соответствующим pH. Раствор Ba+La наливали в пробирки с притертыми пробками и разбавляли раствором хлорной кислоты с заданным pH до общего объема 5 мл. Объемы водной и органической фаз брались равными. Экстракция проводилась в течение 40 мин /что достаточно для установления равновесия/. После экстракции смесь центрифугировалась, из органической и водной фаз отбирались одинаковые аликваты, которые измерялись в оди-

наковой геометрии на γ -спектрометре с Ge-Li-детектором. По этим данным рассчитывались коэффициенты распределения D лантана и бария.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена экстракция La и Ba растворами НТТА, ТВФ в бензоле и смесью этих экстрагентов при pH от 1 до 6 на фоне 0,1 моль/л NaClO_4 .

Экстракция Ba и La раствором 0,1 моль/л НТТА и раствором 1 моль/л ТВФ показана на рис.1. Надо отметить, что в обоих случаях начало роста степени экстракции приходится на pH=3, при котором начинается образование гидролизных форм лантана [для La $\text{pK}_{1\text{гдр}} = 7,4-9,0$] [6]. Экстракция лантана в зависимости от концентрации НТТА при pH = 5,2 /0,1 моль/л NaClO_4 / показана в билогарифмических координатах $\text{lgD} - \text{lg}[\text{НТТА}]$ на рис.2. Наклон прямой равен 1.

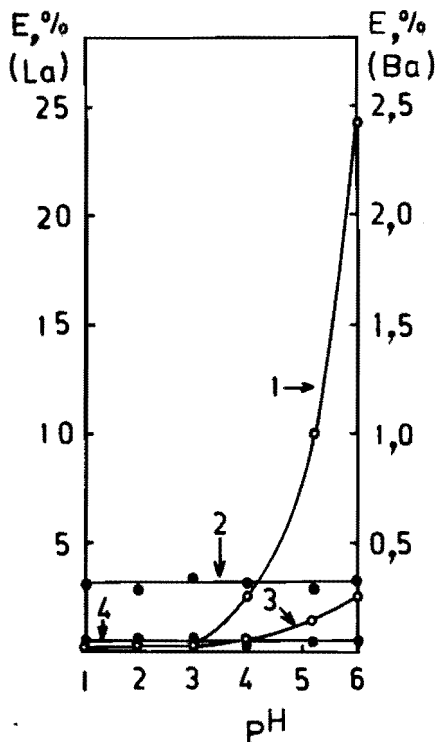


Рис.1. Зависимость степени экстракции лантана и бария от pH при извлечении 0,1 моль/л НТТА и 1 моль/л ТВФ. 1 - La - НТТА; 2 - Ba - НТТА; 3 - La - ТВФ; 4 - Ba - ТВФ.

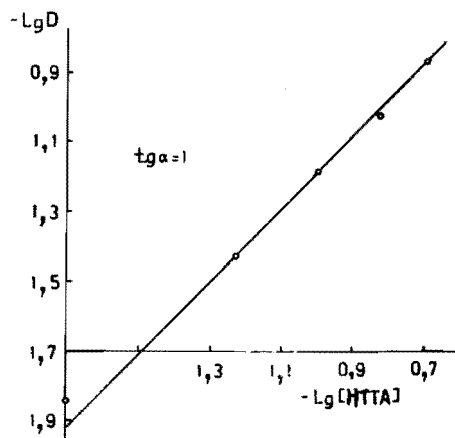


Рис.2. Зависимость коэффициента распределения лантана от концентрации НТТА при pH = 5,2 /0,1 моль/л NaClO_4 /.

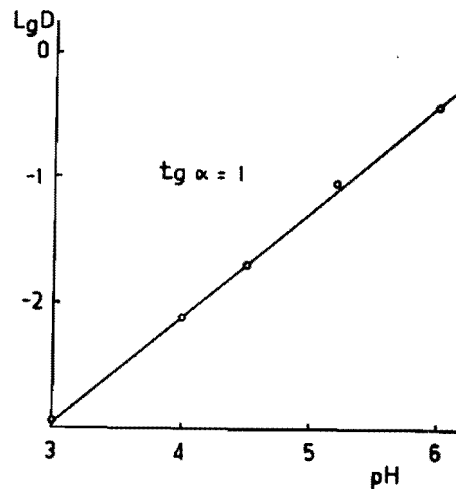
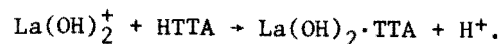


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения лантана от pH при извлечении 0,1 моль/л раствором НТТА.

мой равен 1. На рис.3 представлены данные по извлечению лантана в координатах $\text{LgD}-\text{pH}$. Наклон прямой равен 1, что говорит об извлечении в данных условиях однозарядного иона, содержащего лантан. Учитывая предыдущие результаты, можно прийти к выводу о том, что при этих условиях лантан экстрагируется в виде соединения $\text{La}(\text{OH})_2 \cdot \text{TТА}$ по уравнению



В связи с общепринятыми представлениями [7] нами не рассматривается возможность извлечения перхлоратных комплексов лантана.

Далее изучалась экстракция La и Ba смесями НТТА и ТВФ.

На рис.4 представлены данные по экстракции La и Ba изомолярными смесями НТТА и ТВФ при pH=5,2. Концентрация НТТА изменялась от 0 до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а концентрация ТВФ соответственно - от $2 \cdot 10^{-2}$ до 0 моль/л. Максимум синергетического эффекта очень ярко проявляется для лантана при концентрации НТТА = $6 \cdot 10^{-3}$ - $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л и ТВФ = $1,4 \cdot 10^{-2}$ - $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, отсюда можно предположить, что в экстрагируемом комплексе имеется одна молекула НТТА и две - ТВФ. Для проверки этого предположения были поставлены опыты при $[\text{НТТА}] = \text{const} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и переменной концентрации ТВФ, pH=5,2 $[\text{NaClO}_4] = 0,1$ моль/л. Результат

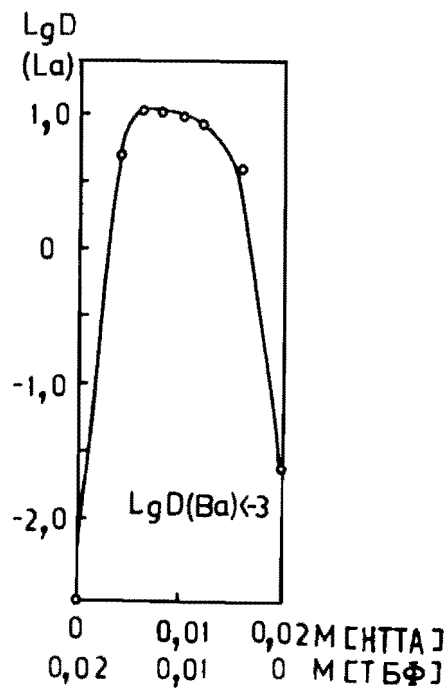


Рис.4. Экстракция лантана и бария изомолярными смесями НТТА и ТВФ, pH=5,2 /0,1 моль/л NaClO_4 /.

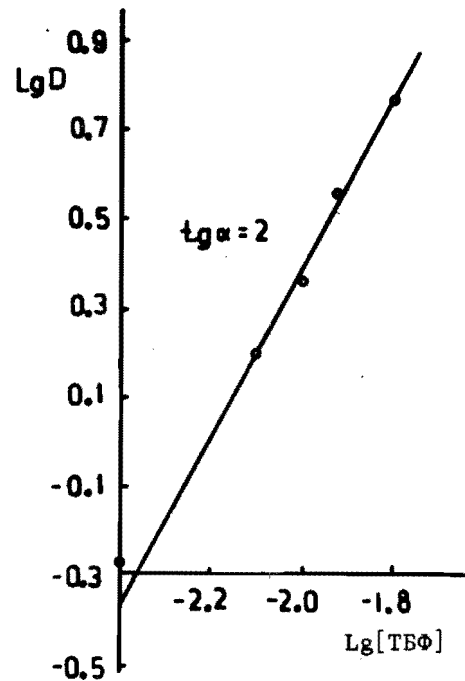


Рис.5. Зависимость коэффициента распределения лантана от концентрации ТБФ при $[HTTA]=const=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $pH = 5,2$ /0,1 моль/л $NaClO_4$ /.

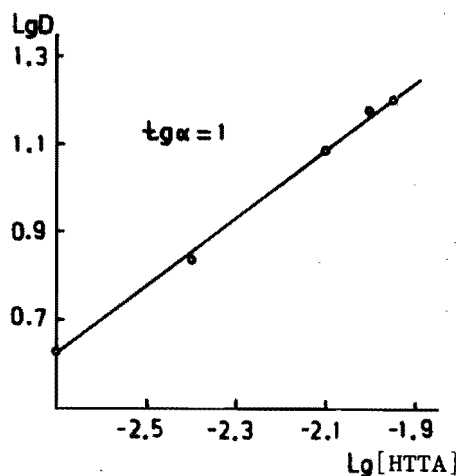


Рис.6. Зависимость коэффициента распределения лантана от концентрации HTTA при $[ТБФ]=const=1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $pH = 5,2$ /0,1 моль/л $NaClO_4$ /.

представлен на рис.5, из которого видно, что наклон прямой в координатах $lgD - lg[ТБФ]$ равен 2. При экстракции лантана при постоянной концентрации ТБФ $= 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и переменной концентрации HTTA / $pH = 5,2$; 0,1 моль/л $NaClO_4$ / наклон прямой $lgD = f(lg[HTTA])$ равен 1 /рис.6/.

Таким образом, действительно есть основания полагать, что при $pH = 5,2$, ионной силе 0,1 моль/л по $NaClO_4$ и концентрациях HTTA и ТБФ 10^{-2} - 10^{-3} моль/л лантан извлекается в органическую фазу в виде соединения $La(OH)_2TTA(ТБФ)_2$. Константы равновесия и устойчивости можно определить из следующих уравнений:



$$K_{TTA} = \frac{[La(OH)_2 \cdot TTA] [H^+]}{[La(OH)_2^+] [HTTA]}, \quad /1/$$

$$D_{TTA} = K_{TTA} \frac{[HTTA]}{[H^+]}, \quad /2/$$

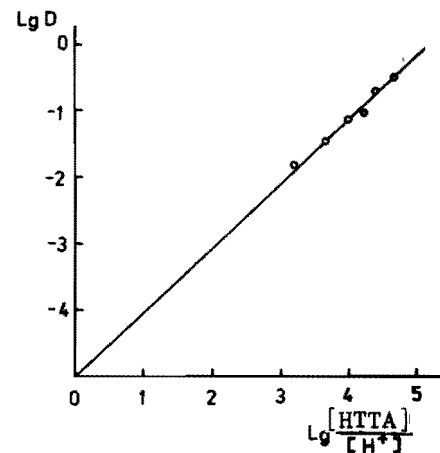
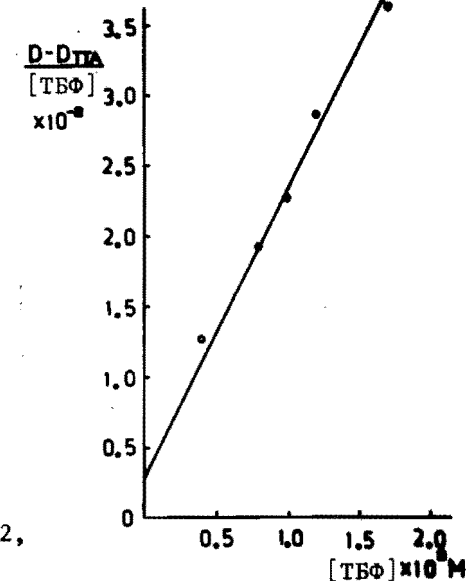


Рис.8. Изменение $D-D_{TTA}/[ТБФ]$ для лантана в зависимости от концентрации ТБФ при $[HTTA] = const = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $pH = 5,2$, /0,1 моль/л $NaClO_4$.

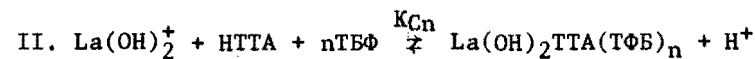
Рис.7. Изменение коэффициента распределения лантана в зависимости $[HTTA]/[H^+]$.



$$lgD_{TTA} = lgK_{TTA} + lg \frac{[HTTA]}{[H^+]}, \quad /3/$$

где K_{TTA} - константа равновесия реакции I, D_{TTA} - коэффициент распределения лантана. Если графически представить зависимость

$lgD_{TTA} = f(lg \frac{[HTTA]}{[H^+]})$, то отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен lgK_{TTA} /рис.7/.



$$K_{C1} = D_{C1} \frac{[H^+]}{[HTTA] [ТБФ]}, \quad /4/$$

$$K_{C2} = D_{C2} \frac{[H^+]}{[HTTA] [ТБФ]^2}, \quad /5/$$

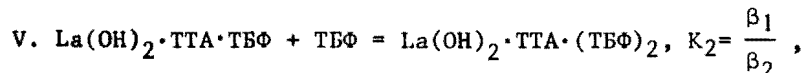
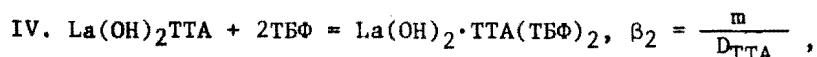
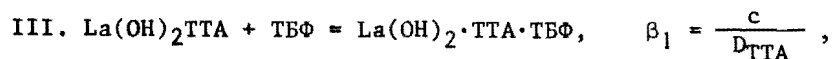
где K_{C1} - смешанная константа реакции равновесия, в которой участвует одна молекула ТВФ; K_{C2} - смешанная константа реакции равновесия, где участвуют две молекулы ТВФ; D_{C1} и D_{C2} - коэффициенты распределения лантана. Общий коэффициент распределения лантана можно выразить следующим образом:

$$D = D_{TTA} + D_{C1} + D_{C2} = D_{TTA} + K_{C1} \frac{[HTTA]}{[H^+]} [ТВФ] + K_{C2} \frac{[HTTA]}{[H^+]} [ТВФ]^2, /6/$$

$$\frac{D-D_{TTA}}{[ТВФ]} = K_{C1} \frac{[HTTA]}{[H^+]} + K_{C2} \frac{[HTTA]}{[H^+]} [ТВФ]. \quad /7/$$

Если графически представить зависимость $\frac{D-D_{TTA}}{[ТВФ]} = f([ТВФ])$, то можно определить наклон $m = K_{C2} \frac{[HTTA]}{[H^+]}$ и отрезок на оси ординат $c = K_{C1} \frac{[HTTA]}{[H^+]}$ /рис. 8/.

С другой стороны, если выразить константы реакций равновесия в органической фазе так:



то можно получить их из c и m .

В таблице представлены полученные значения.

Таблица

Константы устойчивости и равновесия

$\lg K_{TTA}$	$\lg K_{C1}$	$\lg K_{C2}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_2$
-5,0	-1,1	4,2	4,1	7,0	2,9

Некоторое расхождение этих результатов с литературными данными требует, очевидно, более подробного изучения состава экстрагирующихся комплексов в широком диапазоне концентраций НТТА и ТВФ и кислотности, а также в присутствии различных электролитов.

Полученные результаты могут дать возможное объяснение тому факту, что начало экстракции многих элементов приходится на область кислотности, при которой начинается гидролиз этих элементов. Это, очевидно, связано с тем, что образование комплекса $La(TTA)_3 \cdot (ТВФ)_2$ проходит через начальную стадию образования комплекса $La(OH)_2 \cdot TTA \cdot (ТВФ)_2$.

Естественно ожидать, что при высоких значениях pH степень экстракции Ва должна увеличиваться, а степень экстракции La снижаться. С практической точки зрения при использовании Ва в качестве генератора La применение смеси НТТА и ТВФ в максимуме проявления синергетического эффекта, когда фактор разделения равен 10^4 , позволяет за одну стадию получить при двух-трехкратной промывке органической фазы препараты ^{140}La с чрезвычайно высокой очисткой от материнского ^{140}Ba .

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия экстракции. Доклады международной конференции. Гётеборг, Швеция /1966/, Атомиздат, М., 1971, с.64.
2. Mathur J.N, Solvent Extraction und Ion Exchange, 1983, No.2, v.1, p.349.
3. Favaro D.I.T., Atalla L.T., Sao Paulo, 1984 (IPEN-PUB-64).
4. Mathur J.N., Rai S.A., Khopkar P.K. and Subramanian, J.Inorg.Nucl.Chem., 1977, v.39, p.653.
5. Sekine T. and Dyrssen D. J.Inorg.Nucl.Chem., 1967, v.29, p.1481.
6. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Атомиздат, М., 1979, с.64.
7. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Пер. с англ. /Под ред. Д.И.Рябчикова/, "Мир", М., 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 августа 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

- | | | |
|---------------|---|-------------|
| Д2-82-568 | Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982. | 1 р. 75 к. |
| Д9-82-664 | Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982. | 3 р. 30 к. |
| Д3,4-82-704 | Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982. | 5 р. 00 к. |
| Д11-83-511 | Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982. | 2 р. 50 к. |
| Д7-83-644 | Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983. | 6 р. 55 к. |
| Д2,13-83-689 | Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983. | 2 р. 80 к. |
| Д13-84-63 | Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983. | 4 р. 50 к. |
| Д2-84-366 | Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984. | 4 р. 30 к. |
| Д1,2-84-599 | Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984. | 5 р. 50 к. |
| Д17-84-850 | Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/ | 7 р. 70 к. |
| Д10,11-84-818 | Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983. | 2 р. 50 к. |
| | Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/ | 13 р. 50 к. |
| Д4-85-851 | Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985. | 3 р. 75 к. |
| Д11-85-791 | Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985. | 5 р. |
| Д13-85-793 | Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985. | 4 р. 80 к. |

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, д/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Короткин Ю.С., Ли Рак Сер
Экстракция лантана-140 и бария-140 смесями
теноилтрифторацетона и трибутилфосфата

12-86-560

Исследована экстракция ^{140}La и ^{140}Ba НТТА /теноилтрифторацетоном/ и ТБФ /трибутилфосфатом/ при их концентрациях 0,1 моль/л и ниже, а также их смесями при pH=1-6. Показано, что при pH=5,2 лантан экстрагируется в НТТА с образованием комплекса $\text{La}(\text{OH})_2 \cdot \text{TTA}$. В случае смеси НТТА и ТБФ при их концентрациях 10^{-2} - 10^{-3} моль/л экстрагируется комплекс $\text{La}(\text{OH})_2 \cdot \text{TTA}(\text{TBF})_2$. При высоких концентрациях НТТА и ТБФ основной экстрагирующийся комплекс - $\text{La}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{TBF})_2$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Korotkin Yu.S., Li Rak Ser
 ^{140}La and ^{140}Ba Extraction by Thenoyltrifluoroacetone
and Tributylphosphate

12-86-560

The extraction of ^{140}La and ^{140}Ba by the thenoyltrifluoroacetone and tributylphosphate under 0.1 mol/l and less concentration, and by their mixtures at pH=1-6 is studied. It is shown that at pH=5,2 La is extracted by TTA as a complex $\text{La}(\text{OH})_2 \cdot \text{TTA}$. In the case of TTA and TBP mixture at their concentration of 10^{-2} - 10^{-3} mol/l the complex $\text{La}(\text{OH})_2 \cdot \text{TTA}(\text{TBP})_2$ is extracted. It is shown that under high concentration of TTA and TBP the main complex $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{TBP})_2$ is extracted.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986