

Экстракция Am(III), U(VI) и Pu(IV) дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксидом из растворов HCl

© М. Н. Литвина, М. К. Чмутова, Ю. М. Куляко, Б. Ф. Мясоедов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

Получено 04.02.2003

УДК 546.792.6+546.799.4/5

Исследована экстракция Am(III), U(VI) и Pu(IV) растворами дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксида в дихлорэтане и фторополе из растворов HCl. Показано, что на кривых зависимости экстракции Am(III) и U(VI) от концентрации кислоты имеется минимум при $[HCl] = 1$ моль/л, а затем резкий подъем при дальнейшем увеличении концентрации кислоты. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения от концентрации реагента нелинейны, наклон кривых в верхней части близок к 2 и 1 для Am(III) и U(VI) соответственно. Pu(IV) экстрагируется заметно хуже, чем U(VI). Показано, что в растворах HCl проявляется значительный эффект аномального арильного упрочнения.

Наряду с азотнокислыми высокоактивными отходами (ВАО) существуют, хотя и в значительно меньших количествах, солянокислые ВАО, а следовательно, существует и проблема их переработки. Количество исследований по экстракции актиноидов из солянокислых растворов бифункциональными фосфорорганическими реагентами невелико. Так, исследована экстракция некоторых трансплутониевых и редкоземельных элементов из солянокислых сред растворами диоксида тетрафенилметилендифосфина (ДФМДФ) [1]. Изучена экстракция Np, Tc, Pa, PЗЭ дибутилкарбамоилметилфосфонатом [2], Cm и Es дибутил(диэтилкарбамоилметил)фосфонатом [3]. В работе [4] изучена экстракция Am, Nd и Er дибутил(диэтилкарбамоилметил)фосфонатом из смесей HNO₃ и HCl. Систематически изучена экстракция Am(III) [5], а также Th(IV), Np(IV), Pu(IV) и U(VI) [6] из растворов HCl и ее солей октилфенил(диизобутилкарбамоилметил)фосфиноксидом в тетрачлорэтилене. В этих работах исследовано влияние на экстракцию элементов таких факторов, как концентрация кислоты, активность хлорид-иона, температура раствора, добавки ТБФ, концентрация реагента, а также влияние высаливателей. На основе этих исследований авторы предложили ТРУЭКС-хлоридный процесс выделения актиноидов из солянокислых ВАО. Следует отметить, что во всех перечисленных выше работах [1–6] экстракция элементов из растворов HCl существенно ниже, чем из растворов HNO₃.

Нами было показано, что жидкая фаза реагента дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксида, образующаяся при контакте твердого реагента с кислотой, количественно экстрагирует Am(III) не только из растворов HNO₃ [7], но и из растворов HClO₄ и HCl ($[HCl] \geq 4$ моль/л); при этом чем выше концентрация кислоты, тем быстрее устанавливается равновесие [8].

В настоящей работе исследована экстракция Am(III), U(VI) и Pu(IV) из HCl растворами дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксида в дихлорэтане и фторополе, который ранее при экстракции из солянокислых сред не использовался.

Экспериментальная часть

Элементы. Использовали солянокислые растворы ²⁴¹Am, ²³³U и ²³⁹Pu. ²³³U был очищен от больших количеств железа и дочерних продуктов распада анионообменным методом с использованием водно-спиртовых растворов HNO₃ [9]. ²³⁹Pu(IV) был получен электрохимическим окислением.

Реагенты. В работе использовали дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид и дибутил(диэтилкарбамоилметил)фосфиноксид, синтезированные в Лаборатории фосфорорганических комплексонов ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН по известной методике [10]. Реагенты далее обозначены как Ph₂Bu₂ и Bu₂Et₂ соответственно. В качестве разбавителей использовали дихлорэтан (ДХЭ) и полярный ароматический фторсодержащий разбавитель фторопол. Растворы реагентов готовили по точной навеске. Использовали соляную кислоту квалификации ос.ч.

Методика экстракции. В пробирки с притертыми пробками вносили аликвотные части раствора элемента, кислоту и воду до общего объема 1 мл. Экстракцию осуществляли перемешиванием с равным объемом раствора реагента в течение 3 мин – времени, достаточного для достижения равновесия для всех элементов. После отстаивания фаз, центрифугирования и разделения из них отбирали аликвотные части для измерения α -(Pu, U) или γ -активности (²⁴¹Am). По этим данным рассчитывали коэффициенты распределения элементов (D).

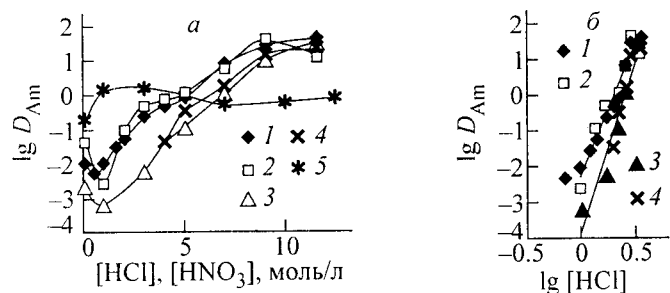


Рис. 1. Зависимость прямой (1, 3, 5) и обратной (2, 4) экстракции Am(III) растворами 0.05 моль/л Ph₂Bu₂ во фторополе (1, 2) и дихлорэтано (3-5) от концентрации HCl (1-4) и HNO₃ (5). а - полулогарифмическая, б - билогарифмическая зависимость.

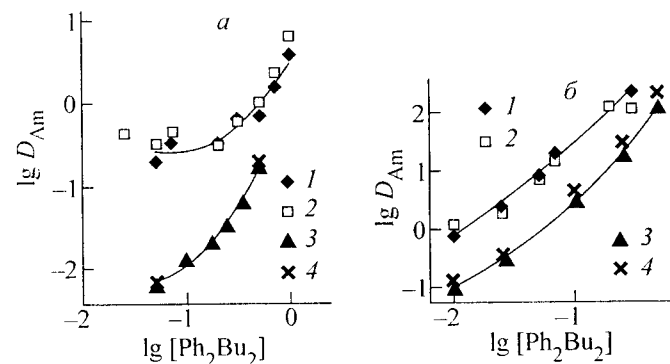


Рис. 2. Зависимость прямой (1, 3) и обратной (2, 4) экстракции Am(III) из 3 (а) и 7 моль/л (б) HCl растворами Ph₂Bu₂ во фторополе (1, 2) и дихлорэтано (3, 4) от концентрации реагента.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а, б представлены зависимости прямой и обратной экстракции Am(III) растворами 0.05 моль/л Ph₂Bu₂ во фторополе и дихлорэтано от концентрации HCl, а также для сравнения зависимость экстракции Am(III) раствором 0.05 моль/л Ph₂Bu₂ в дихлорэтано от концентрации HNO₃ [11]. Как следует из рисунка, зависимости прямой и

Сравнение экстракции Am(III) арил- и алкилзамещенными карбамоилметилфосфиноксидами R из HNO₃, HClO₄ и HCl

Кислота	[R], моль/л	D _{Am}		D _{Am(Ph₂Bu₂)} / D _{Am(Bu₂Et₂)*}
		Ph ₂ Bu ₂	Bu ₂ Et ₂	
7 моль/л HCl	0.05	1.00	3.4 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁴
7 моль/л HCl	0.5	117.5	2.9 · 10 ⁻²	4 · 10 ³
3 моль/л HNO ₃ [13]**	0.001	5 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁶	80
4 моль/л HClO ₄ [13]**	0.001	6 · 10 ²	3 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁵

* Видимая величина эффекта арильного упрочнения.
** Ph₂Et₂ вместо Ph₂Bu₂.

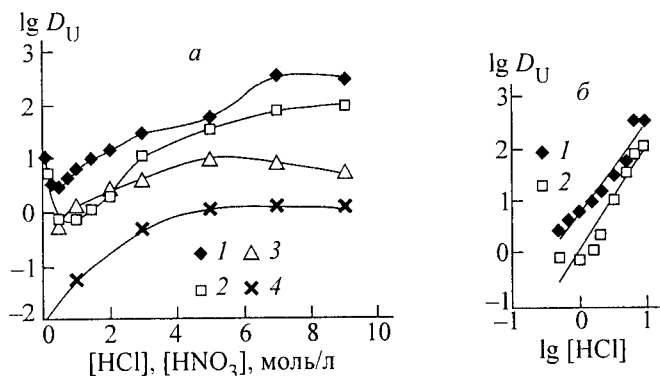


Рис. 3. Зависимость экстракции U(VI) растворами 0.05 (1, 2) и 5 · 10⁻⁴ моль/л (3, 4) Ph₂Bu₂ во фторополе (1, 3) и ДХЭ (2, 4) от концентрации HCl (1, 2) и HNO₃ (3, 4). а - полулогарифмическая, б - билогарифмическая зависимость.

обратной экстракции в основном совпадают, наклон полулогарифмических кривых близок к 1, наклон билогарифмических кривых равен 4 во фторополе и 5 в ДХЭ. Кривые экстракции имеют минимум в 1 моль/л HCl, и они существенно отличаются от кривых экстракции Am(III) из HNO₃. Америций из разбавленных растворов HCl экстрагируется значительно слабее, чем из растворов HNO₃. Наиболее высокие коэффициенты распределения получены во фторополе, как и при экстракции из HNO₃ [12].

На рис. 2, а, б представлены зависимости прямой и обратной экстракции Am(III) из 3 и 7 моль/л HCl растворами Ph₂Bu₂ в дихлорэтано и фторополе от концентрации реагента. Как следует из рисунков, зависимости прямой и обратной экстракции совпадают, кривые нелинейные, в верхней части наклон их близок к 2.

Интересно отметить, что эффект арильного упрочнения проявляется в растворах HCl значительно сильнее, чем в HNO₃, но слабее, чем в HClO₄ (см. таблицу).

На рис. 3 представлена зависимость экстракции U(VI) 0.05 моль/л Ph₂Bu₂ в дихлорэтано и фторополе от концентрации HCl, а также зависимость экстракции U(VI) 5 · 10⁻⁴ моль/л Ph₂Bu₂ в дихлорэтано и фторополе от концентрации HNO₃ [14]. Кривые экстракции урана в обоих растворителях однотипны и имеют минимум в 0.5 (фторопол) и 1 моль/л (ДХЭ) HCl и затем резкий подъем при дальнейшем увеличении концентрации кислоты. Наиболее высокие коэффициенты распределения U(VI) также получены во фторополе. Кривые экстракции урана из HNO₃ этим же реагентом в ДХЭ и фторополе совершенно отличны от них и, напротив, имеют максимум при концентрации кислоты 5-7 моль/л [14].

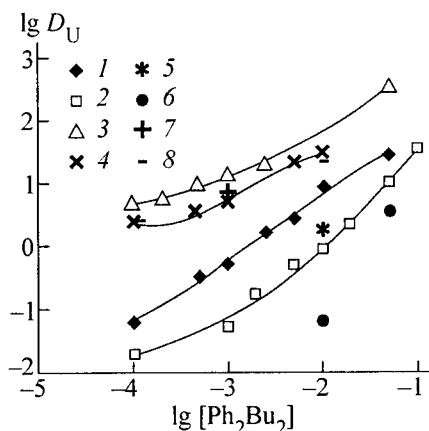


Рис. 4. Зависимость экстракции U(VI) (1–4) и Pu(IV) (5–8) из 3 (1, 2, 5, 6) и 7 моль/л (3, 4, 7, 8) HCl растворами Ph₂Bu₂ во фторополе (1, 3, 5, 7) и дихлорэтане (2, 4, 6, 8) от концентрации реагента.

На рис. 4 представлены зависимости экстракции U(VI) из 3 и 7 моль/л HCl растворами Ph₂Bu₂ в ДХЭ и фторополе от концентрации реагента и аналогичные данные для Pu(IV). Зависимости для урана во всех случаях нелинейные, наклон кривых близок к 1.

Интересно отметить, что Pu экстрагируется заметно хуже U, что было отмечено и в работе [6]. Кроме того, авторы той же работы отметили нарушение баланса при [HCl] > 8 моль/л; в нашей работе мы не наблюдали такого факта вплоть до концентрации 11.6 моль/л.

Таким образом, исходя из вышеприведенных результатов можно сделать вывод, что система Ph₂Bu₂–HCl перспективна для осуществления

количественной экстракции Am из растворов HCl высокой концентрации и последующей реэкстракции слабокислыми растворами ([HCl] < 2 моль/л).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-15-97391 и 02-03-33111).

Список литературы

- [1] ЧмUTOва М. К., Новиков М. П., Коуро О. Э., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 2. С. 192–199.
- [2] Ferricos D. C., Tsolis A. K., Belkas E. P. // Talanta. 1970. Vol. 17. P. 551–553.
- [3] Aly H. F., Latimer R. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. P. 3081–3089.
- [4] Eshima G., Muscatello A. C., Navratil J. D. // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 94. P. 327–332.
- [5] Horwitz E. P., Diamond H., Martin K. A., Chiarizia R. // Solvent Extr. Ion Exch. 1987. Vol. 5, N 3. P. 419–446.
- [6] Horwitz E. P., Diamond H., Martin K. A. // Solvent Extr. Ion Exch. 1987. Vol. 5, N 3. P. 447–470.
- [7] ЧмUTOва М. К., Куляко Ю. М., Литвина М. Н. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, N 3. С. 241–247.
- [8] Куляко Ю. М., Самсонов М. Д., Литвина М. Н. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44, N 3. С. 235–239.
- [9] Гусева Л. И., Тихомирова Г. С. // Радиохимия. 1994. Т. 36, N 1. С. 51–56.
- [10] Медведев Т. Я., ЧмUTOва М. К., Нестерова Н. П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. N 9. С. 2121–2127.
- [11] ЧмUTOва М. К., Нестерова Н. П., Кочеткова Н. Е. и др. // Радиохимия. 1982. Т. 24, N 1. С. 31–37.
- [12] Литвина М. Н., ЧмUTOва М. К., Нестерова Н. П., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1994. Т. 36, N 4. С. 325–328.
- [13] Chmutova M. K., Litvina M. N., Nesterova N. P. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10, N 3. P. 439–458.
- [14] Литвина М. Н., ЧмUTOва М. К., Прибылова Г. А. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, N 6. С. 550–554.