

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61:(546.175+546.654+546.657+546.665+546.668+546.791.6):547.495.3:547.558.1+542.06+542.9

**ЖИДКОСТНАЯ И ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА(VI), ТОРИЯ(IV)
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОДАНДОВ КИСЛОТНОГО ТИПА**

© 2019 г. А. М. Сафиулина^{1, *}, Д. В. Иванец², Е. М. Кудрявцев³, Д. В. Баулин⁴,
В. Е. Баулин^{4, 5}, А. Ю. Цивадзе⁴

¹Акционерное общество “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

²Государственная корпорация по атомной энергии “Росатом”, ул. Большая Ордынка, 24, Москва, 119017 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

⁵Институт физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1,
Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

*e-mail: AMSafulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 08.11.2018 г.

После доработки 28.11.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Изучена возможность применения фосфорилподандов кислотного типа с диэтиленгликолевой полиэфирной цепочкой, различающихся заместителями при фосфорильной группе, в качестве экстрагентов для извлечения U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) из азотнокислых растворов. Выявлены закономерности влияния концентрации HNO₃ на экстракцию U(VI) и Th(IV) растворами фосфорилподандов в дихлорэтаноле. Определен состав экстрагируемых комплексов. Уран(VI) экстрагируется в виде нормальной внутрикислотной соли двухосновной кислоты UO₂L³⁻ с хелатной координацией обеих групп POO⁻ к одному катиону. Торий(IV) образует комплекс, представляющий собой нормальную внутрикислотную соль состава Th(L³⁻)₂, в которой два двухзарядных аниона кислоты-лиганда координированы всеми четырьмя POO⁻-группами к катиону Th(IV). Исследована сорбция U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) импрегнированным сорбентом на основе полимера LPS-500 с 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил-4-этил)фенокси]-3-оксапентаном из 0.052 и 3.52 моль/л HNO₃. Установлено, что полученный сорбент характеризуется высокой селективностью при разделении U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III). При сорбции из раствора 3.52 моль/л HNO₃ коэффициент разделения урана(VI) и европия(III) ($\beta_{U/Eu}$) составил 202, а в случае 0.052 моль/л HNO₃ $\beta_{U/Eu} \sim 55000$ при $V/m = 500$ мл/г. При сорбции тория(IV) из 3.52 моль/л HNO₃ $\beta_{Th/U} = 66$, а при сорбции из 0.052 моль/л HNO₃ $\beta_{Th/U} \sim 5050$.

Ключевые слова: экстракция, сорбция, азотнокислые растворы, дифосфоновые кислоты, фосфорилподанды кислотного типа, сорбенты импрегнированного типа, концентрирование U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III), разделение U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III)

DOI: 10.1134/S0044457X19040184

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что экстракция является одним из эффективных методов концентрирования и селективного выделения лантанидов и актинидов [1, 2]. Однако в последнее время наметилась устойчивая тенденция преимущественного использования более технологичных сорбционных методов для выделения *f*-элементов. Для их реализации необходимы эффективные сорбционные материалы. Среди известных сорбентов особый

интерес представляют синтетически доступные сорбенты импрегнированного типа, получаемые путем нековалентного закрепления органических экстрагентов на поверхности макропористых носителей [3–5]. Сорбционные свойства сорбентов импрегнированного типа в значительной степени определяются экстракционной способностью используемого экстрагента по отношению к извлекаемым ионам металлов [6, 7]. Таким образом, поиск и изучение свойств новых эффективных

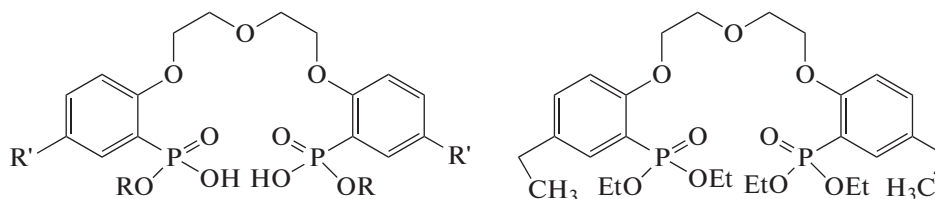
экстрагентов являются актуальной задачей для создания как экстракционных, так и сорбционных технологий извлечения и очистки ряда промышленно значимых элементов.

Производные дифосфоновых кислот – весьма эффективные экстрагенты для лантанидов и актинидов [8–14]. Увеличение длины алкиленового мостика между фосфорильными группами молекулы Р,Р'-ди(2-этилгексил)метилendifосфоновой кислоты (Д2ЭГМДФК) приводит к снижению экстракционной способности реагента, но повышает селективность экстракции [15]. Необходимо отметить, что полимерные сорбенты, импрегнированные Д2ЭГМДФК, эффективно извлекают Th(IV), U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) из азотнокислых и солянокислых растворов [16]. Синтетически доступные фосфорилсодержащие поданды кислотного типа также являются частью класса дифосфоновых кислот. Эти фосфорилподанды имеют два фрагмента 2-оксифенилфосфоновой кислоты (2-С₆Н₄Р(О)(ОR)(ОН)₂), соединенные полиэфирной цепочкой различной длины [17].

Установлено, что фосфорилподанды кислотного типа в сопоставимых условиях экстрагируют

U(VI) и Th(IV) значительно более эффективно, чем известный экстрагент – ди-2-этилгексилфосфорная кислота [18]. Сравнение экстракции урана(VI), тория(IV) и лантана(III) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) фосфорилподандами, различающимися длиной полиэфирной цепочки, показало, что производные диэтиленгликоля проявляют высокую экстракционную способность и являются весьма перспективными соединениями для извлечения *f*-элементов [19]. Известно применение соединений этого класса в качестве компонентов неподвижной фазы сорбентов импрегнированного типа для экстракционно-хроматографического разделения U(VI), Th(IV), Np(IV), Pu(IV) [20, 21], ⁹⁹Mo [22] и ¹⁴⁷Pm [23] из растворов, полученных при переработке отработанного ядерного топлива.

В настоящей работе изучена возможность применения фосфорилподандов кислотного типа H₂L¹–H₂L⁶ с диэтиленгликолевой полиэфирной цепью, различающихся заместителями при фосфорильной группе, для экстракционного и сорбционного разделения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.



H₂L¹–H₂L⁶

L⁷

H₂L¹, R = Et, R' = H; H₂L², R = Bu, R' = H;

H₂L³, R = Et, R' = Et; H₂L⁴, R = Bu, R' = Et;

H₂L⁵, R = Et, R' = Bu^t; H₂L⁶, R = Bu, R' = Bu^t

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфорилподанды кислотного типа – 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентан (H₂L¹), 1,5-бис[2-(оксибутоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентан (H₂L²), 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил-4-этил)фенокси]-3-оксапентан (H₂L³), 1,5-бис[2-(оксибутоксифосфорил-4-этил)фенокси]-3-оксапентан (H₂L⁴), 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил-4-*трет*-бутил)фенокси]-3-оксапентан (H₂L⁵) и 1,5-бис[2-(бутоксифосфорил-4-*трет*-бутил)фенокси]-3-оксапентан (H₂L⁶) – получены по ранее описанной методике [24]. Синтез 1,5-бис[2-(диэтоксифосфорил-4-этил)фенокси]-3-

оксапентана (L⁷) – нейтрального аналога H₂L³ – описан ранее [17].

Исследование экстракции металлов. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, 1,2-дихлорэтан (х. ч.), арсенazo III (ч. д. а.), HNO₃ (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закисью окись урана (аттестована на содержание урана – 84.784 ± 0.016%), Th(NO₃)₄ · 4H₂O (х. ч.), La(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Nd(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Ho(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Yb(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом. Растворы нитратов исследуемых элементов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO₃. Концентрацию

растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [25] с использованием спектрофотометра Thermo Scientific Gallery. Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием рН-метр/кондуктометра S470 SevenExcellence™ (Mettler Toledo) с точностью ± 0.01 ед. рН. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с рН 1.68, 4.01 и 9.21 (Mettler Toledo) (значения при 20°C). Концентрацию раствора NaOH уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л HCl (фиксанал).

Исследование экстракции катионов металлов проводили по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл 5.15 моль/л раствора азотной кислоты, 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.001 моль/л раствора лиганда в ДХЭ. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе (Multi RS-60, BioSan, 80 об/мин). Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [25]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Относительное значение доверительных границ суммарной погрешности при $n = 3$ и доверительной вероятности $P = 0.95$ составляет $\delta = 0.33$. Соответственно доверительный интервал концентраций металлов, определяемых спектрофотометрическим методом, равен 3.3×10^{-6} моль/л [26].

Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [\text{M}]_{\text{орг}}/[\text{M}]_{\text{водн}}$) определяли при постоянной концентрации экстрагента в ДХЭ 1 ммоль/л и исходной концентрации металла в водной фазе 0.025 ммоль/л.

Для определения наличия агрегированных частиц в органической фазе использовали анализатор размера частиц Malvern Zetasizer Nano (Nano-ZS).

Исследование сорбции металлов. Содержание H_2L^3 в исследованных сорбентах составляло 33 мас. %. В качестве носителя использовали сополимер стирола с дивинилбензолом LPS-500 производства ООО «Техносорбент» (Москва), который, согласно сертификату производителя, имеет следующие характеристики: размер фракций 40–70 мкм, площадь поверхности 700–800 м² на 1 г носителя, объем пор 2.0 мл на 1 г носителя, диаметр пор 5–50 нм.

Методика импрегнации сополимера стирола с дивинилбензолом фосфорилподандами H_2L^1 – H_2L^6 .

В стакан емкостью 250 см³ помещали раствор 3.3 г фосфорилподанда в 100 см³ хлороформа (ч. д. а.), затем добавляли 6.7 г гранулированного полимера LPS-500. Полученную смесь тщательно перемешивали 2 ч на магнитной мешалке, затем удаляли растворитель на роторном испарителе. Остаток сушили при комнатной температуре в вытяжном шкафу до сыпучего состояния (8–10 ч). Выход сорбента составил 10.0 г (100%). Распределение лиганда H_2L^3 в порах сорбента не исследовали.

Исследование сорбции изучаемых элементов проводили в статическом режиме из растворов, содержащих 0.1 ммоль/л нитратов урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) в 0.052 и 3.52 моль/л HNO_3 . При этом масса сорбента составляла 200 мг, объем раствора 100 мл ($V/m = 500$ мл/г). Фазы перемешивали с использованием шейкера (WAB Glen Mills Turbula T2F Mixer, 50 об/мин). Концентрацию U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра PlasmaQuad (VG Elemental, Великобритания).

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициентов распределения извлекаемых элементов по формуле [27]:

$$D = \frac{V [C_{\text{исх}}] - [C_{\text{равн}}]}{m [C_{\text{равн}}]}$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – концентрации иона в исходном растворе и в фильтрате соответственно, моль/л; V – объем жидкой фазы, мл; m – масса сорбента, г.

При этом во всех экспериментах масса сорбента составляла 200 мг, объем раствора – 100 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все экстрагенты группы H_2L^1 – H_2L^6 – довольно сильные двухосновные дифосфоновые кислоты. Известно, что способность к комплексообразованию с металлом, а соответственно и экстракционная способность органических кислот зависят от величины константы диссоциации. Значения логарифмов ступенчатых констант диссоциации для фосфорилподанда H_2L^3 в 5%-ном водном диметилформамиде составляют $\text{p}K_1 = 2.77$, $\text{p}K_2 = 4.21$, что превышает аналогичные значения для известных экстрагентов кислотного типа [28]. Наличие диссоциированных функциональных групп $-\text{POO}^-$ у фосфорорганических кислот делает возможным экстракцию катионов металлов по катионообменному механизму [28]. Следовательно, при экстракции урана(VI) и тория(IV) растворами H_2L^1 – H_2L^6 можно наблюдать преимущественно катионообменный механизм.

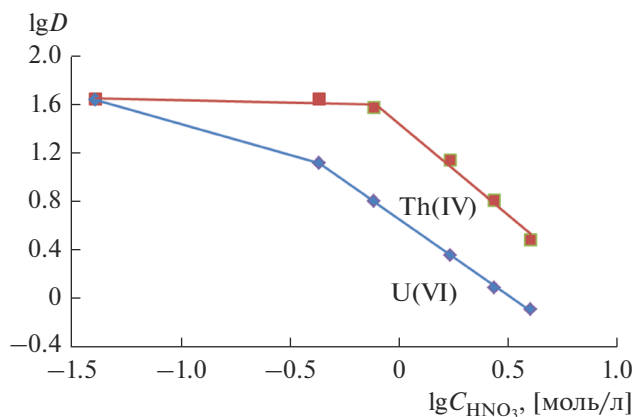


Рис. 1. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л кислоты H_2L^3 в ДХЭ.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения урана(VI) и тория(IV) при экстракции раствором H_2L^3 в ДХЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе.

Как следует из зависимости коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) от концентрации HNO_3 , извлечение металлов происходит преимущественно по катионообменному механизму. Начиная с 0.04 моль/л наблюдается монотонное уменьшение значений коэффициентов распределения (D) с ростом концентрации кислоты. С увеличением концентрации азотной кислоты диссоциация H_2L^3 подавляется, хелатирующее действие групп $-\text{POO}^-$ блокируется, поэтому экстракционная способность соединений по отношению к торью и урану падает [28]. При дальнейшем росте содержания HNO_3 извлечение урана и тория в органическую фазу происходит только за счет нейтральных PO -групп, координационная способность которых существенно снижена из-за сольватации в кислой среде. Значения D_{Th} уменьшаются с ростом содержания HNO_3 в водной фазе в интервале 0.75–3.86 моль/л. При концентрации HNO_3 0.04–0.75 моль/л значения D_{Th} не изменяются (рис. 1) вследствие высокой агрегации липофильных анионов H_2L^3 с образованием макромолекулярных ассоциатов, которые наблюдались при лазерном светорассеянии в толще органической фазы [24]. Состав ассоциатов $[\text{Th}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{L}^3)_n]^0$, $[\text{Th}(\text{HL}^3)_2(\text{L}^3)(\text{H}_2\text{L}^3)_n]^0$ и $[\text{Th}(\text{HL}^3)_4(\text{H}_2\text{L}^3)_n]^0$ предположен на основании определения молярной массы методом измерения коэффициентов диффузии [29].

Коэффициенты распределения урана(VI) при экстракции раствором H_2L^3 в ДХЭ уменьшаются во всем изученном диапазоне концентраций HNO_3 в результате подавления диссоциации H_2L^3 . Лога-

рифмическая зависимость D_{U} от содержания азотной кислоты имеет излом, который приходится на 0.42 моль/л HNO_3 . Как и в случае тория(IV), уран(VI) экстрагируется в раствор H_2L^3 в дихлорэтане в виде солей $[\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})_n]^0$ и $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{L})_n]^0$ в области низких концентраций HNO_3 , когда максимально реализуется способность H_2L^3 к образованию агрегатов. С ростом содержания азотной кислоты наблюдается общая с торием тенденция падения коэффициентов распределения, которая объясняется как разрушением ассоциатов, так и подавлением диссоциации двухосновной дифосфоновой кислоты H_2L^3 . Соответственно логарифмические зависимости D_{Th} и D_{U} от концентрации HNO_3 имеют по два участка (рис. 1). Разное положение изломов на диаграмме с торием и ураном возможно в результате образования комплексов различного состава. После проведения экстракционного эксперимента при 0.04 моль/л HNO_3 в органической фазе методом лазерного светорассеяния нами обнаружены ассоциаты, размер которых зависит от природы металла. При экстракции тория(IV) образуются ассоциаты большего размера (основной размер 60 нм, более 60%) по сравнению с размером образовавшихся ассоциатов при извлечении урана(VI) (основной размер 30 нм, >60%).

Следует отметить, что нейтральный фосфорилподанд L^7 – изодентатный аналог H_2L^3 – практически не экстрагирует U(VI) и Th(IV) в этих условиях ($\lg D < -2$). Нами также обнаружено, что нейтральные фосфорилподанды в органической фазе ассоциатов не образуют. Экстрагирующая способность этих соединений по отношению к урану и торью обусловлена лишь координированием PO -групп.

Методом сдвига равновесия исследовали зависимость коэффициента распределения от концентрации лиганда H_2L^3 (рис. 2) в области низких концентраций экстрагента. Сольватное число, определяемое методом сдвига равновесия в области низких концентраций H_2L^3 в дихлорэтане, для урана оказалось близким к 1, а для тория – 2. Следовательно, в указанных условиях уран экстрагируется в виде моносольватов, а торий – в виде дисольватов:



Следует отметить, что из экстракта, полученного в аналогичных условиях [24], был выделен стабильный комплекс UO_2L^3 , состав и строение которого согласуются с данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Таким образом, можно предположить, что экстрагируемое соединение уранила представляет собой нормальную внутрикомплексную соль двухосновной кислоты – UO_2L^3 с хелатной координацией обеих групп POO^- к одному катиону. По аналогии с уранилом можно предположить, что экстрагируемый комплекс тория также представляет собой нормальную внутрикомплексную соль состава $\text{Th}(\text{L}^3)_2$, в которой два двухзарядных аниона кислоты-лиганда координированы всеми четырьмя POO^- -группами к катиону $\text{Th}(\text{IV})$.

Соединения H_2L^4 – H_2L^6 , содержащие липофильные алкильные заместители, извлекают уран(VI) и торий(IV) практически нацело из растворов азотной кислоты до 1 моль/л [24]. Трехвалентные РЗЭ в этих условиях практически не экстрагируются, и с ростом концентрации азотной кислоты увеличивается экстракционная способность соединений H_2L^1 – H_2L^6 по отношению к РЗЭ(III) [24].

Данные по экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) 1 ммоль/л растворами соединений H_2L^1 – H_2L^6 из 3.86 моль/л HNO_3 представлены в табл. 1.

Экстракция U(VI) и Th(IV) соединениями H_2L^1 – H_2L^6 при извлечении из 3.86 моль/л HNO_3 несколько ниже, чем с 1 моль/л HNO_3 [24]. Однако следует отметить, что при экстракции из 3.86 моль/л HNO_3 1 ммоль/л растворами лигандов H_2L^1 – H_2L^6 Th(IV) извлекается более чем на 90% в одну стадию. Коэффициенты распределения Th(IV) (D_{Th}) варьируются от 2.5 до 3.3 (табл. 1). Эффективность экстракции U(VI) из 3.86 моль/л HNO_3 ниже по сравнению с торием(IV), коэффициенты распределения U(VI) составляют 0.7 для H_2L^1 , 0.8–0.85 для H_2L^3 , H_2L^4 и H_2L^5 , а для H_2L^2 $D_{\text{U}} = 0.9$, т.е. U(VI) экстрагируется в одну стадию в среднем на 45%.

РЗЭ(III) из 3.86 моль/л HNO_3 экстрагируются значительно лучше (табл. 1), чем из 1 моль/л

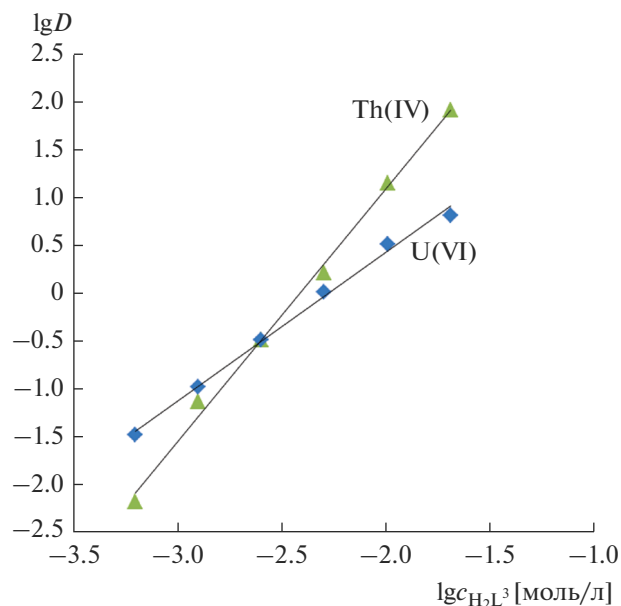
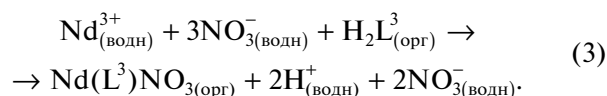


Рис. 2. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения урана(VI) и тория(IV) от концентрации лиганда H_2L^3 .

HNO_3 [24]. При этом изменение липофильности фосфорилподандов практически не влияет на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ(III) (табл. 1). С увеличением концентрации азотной кислоты доля анионных тройных комплексов лантанида с органическим лигандом возрастает (уравнение (3)) и коэффициент распределения плавно увеличивается [28], что и наблюдается в эксперименте.



Состав и строение комплекса $\text{Nd}(\text{L}^3)\text{NO}_3$ были подтверждены ИК-спектроскопией и элементным анализом [24]. Наблюдается и общая тенден-

Таблица 1. Коэффициенты распределения элементов при экстракции 1 ммоль/л растворами соединений H_2L^1 – H_2L^6 в 1,2-дихлорэтане из 3.86 моль/л HNO_3

Соединение	D					
	La(III)	Nd(III)	Ho(III)	Yb(III)	Th(IV)	U(VI)
H_2L^1	0.1	0.68	0.75	0.68	2.5	0.7
H_2L^2	0.05	0.42	0.61	0.63	2.5	0.9
H_2L^3	0.05	0.42	0.85	0.79	3.0	0.8
H_2L^4	0.05	0.34	0.51	0.53	1.93	0.83
H_2L^5	0.10	0.64	0.63	0.68	3.3	0.8
H_2L^6	0.025	0.6	0.71	0.83	0.02	0.28

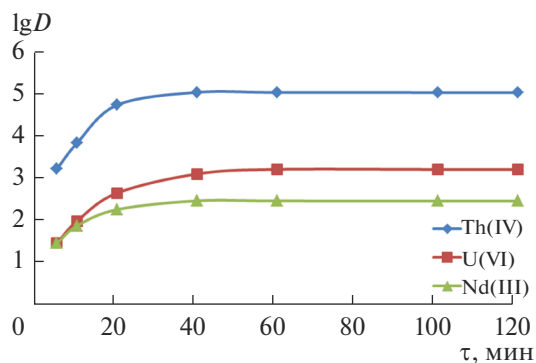


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV) и неодима(III) от времени перемешивания фаз при сорбции из 3.52 моль/л HNO_3 . Масса сорбента 200 мг, объем исходного раствора 100 мл, объем пробы на анализ 0.5 мл.

ция: La(III) в органическую фазу практически не извлекается. Значения D_{Nd} изменяются в диапазоне от 0.4 до 0.7. Но(III) экстрагируется лучше Nd(III) с коэффициентами распределения 0.65–0.85, а коэффициенты распределения Yb(III) сравнимы с D_{U} .

Таким образом, синтетически доступные фосфорилподанды $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^6$ являются перспективными экстрагентами для извлечения и разделения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III). Различия в значе-

Таблица 2. Логарифмы коэффициентов распределения металлов при сорбции из 0.052 и 3.52 моль/л растворов HNO_3 в статическом режиме. Масса сорбента 200 мг, объем раствора 100 мл

М	lg D	
	3.25 моль/л	0.052 моль/л
U	3.18	5.0
Th	5.0	8.7
La	0.91	0
Ce	0.58	-0.12
Pr	2.25	1.01
Nd	2.43	1.68
Sm	2.8	1.66
Eu	0.87	0.26
Gd	0.96	0.35
Tb	2.48	1.56
Dy	2.66	1.67
Ho	2.12	1.18
Er	1.55	0.93
Tm	1.84	1.2
Yb	1.78	1.14
Lu	1.13	0.52

ниях D для изученных элементов, по-видимому, можно объяснить как изменением липофильных свойств этих экстрагентов, так и различной степенью ассоциации соединений $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^6$ в органической фазе [29].

Для дальнейшего изучения фосфорилподандов кислотного типа был получен импрегнированный сорбент с 33 мас. % фосфорилподанда H_2L^3 , при этом в качестве матрицы использовали полимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500. Выбор H_2L^3 в качестве экстрагента обусловлен как его синтетической доступностью, так и выявленными экстракционными свойствами.

Сорбционные характеристики полученного сорбента исследовали в статическом режиме как из растворов индивидуальных солей U(VI), Th(IV) и Nd(III), так и из растворов смесей солей U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотной кислоте с концентрацией 0.052 и 3.52 моль/л.

Исследование зависимости коэффициента распределения Th(IV), U(VI) и Nd(III) между фазами при сорбции от времени контакта показало, что контакта в течение 30 мин достаточно для установления равновесия в системе (рис. 3). По данному рис. 3 рассчитали статическую обменную емкость (СОЕ, мг/г) сорбентов и степень извлечения (E , %) при сорбции тория(IV), урана(VI) и неодима(III). Расчет СОЕ сорбентов и степени извлечения проводили по стандартной методике [30].

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})V}{g}, \quad (4)$$

$$E = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{C_{\text{исх}}} \times 100, \quad (5)$$

где g – масса сухого сорбента, г; V – объем раствора, л; $C_{\text{исх}}$ – концентрация металла в исходном растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л. Статическая обменная емкость сорбента с H_2L^3 на основе полимера LPS-500 для тория(IV) составляла 11.36 мг/г, для урана(VI) – 8.75 мг/г, для неодима(III) – 2.48 мг/г. В условиях эксперимента (масса сорбента 200 мг, объем исходного раствора 100 мл) степень извлечения при сорбции тория(IV) составляла 99.5%, урана(VI) – 75%, неодима(III) – 35%. Исследована возможность селективного извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в статическом режиме из растворов, содержащих смесь этих элементов при содержании HNO_3 0.052 и 3.52 моль/л (табл. 2).

Уменьшение значений коэффициентов распределения Th(IV) и U(VI) при сорбции с ростом концентрации азотной кислоты в водном растворе имеет общий характер с жидкофазной экстракцией (табл. 2). Коэффициенты распределения сорбции урана(VI) и тория(IV) падают с ростом концентрации кислоты в исходном растворе.

Так, при сорбции из 0.052 моль/л HNO_3 $\lg D_U = 5$, а $\lg D_{\text{Th}} = 8.7$, в случае сорбции из 3.52 моль/л HNO_3 $\lg D_U = 3.18$, $\lg D_{\text{Th}} = 5$. При этом следует отметить, что с ростом концентрации HNO_3 в фазу сорбента лучше извлекаются трехвалентные РЗЭ, как и в случае экстракционного процесса. Этот факт может успешно использовать для селективного выделения редкоземельных элементов при сорбции из растворов с концентрацией HNO_3 от 4 моль/л, а также для избирательной десорбции урана(VI) и тория(IV).

Исследованный сорбент характеризуется высокой селективностью при разделении U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III). При сорбции из раствора 3.52 моль/л HNO_3 коэффициент разделения урана(VI) и европия(III) ($\beta_{\text{U/Eu}}$) достигает 202, а в случае 0.052 моль/л HNO_3 $\beta_{\text{U/Eu}} \approx 55000$ при $V/m = 500$ мл/г. Коэффициент разделения урана(VI) и тория(IV) ($\beta_{\text{Th/U}}$) при сорбции из 3.52 моль/л HNO_3 составляет 66, а при 0.052 моль/л HNO_3 $\beta_{\text{Th/U}} \approx 5050$. Следует отметить, что с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе селективность снижается.

Для десорбции урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) в качестве десорбирующего компонента нами выбран 0.05 моль/л раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалата аммония) в 0.05 моль/л HNO_3 . Выбор оксалата аммония обусловлен высокими значениями констант устойчивости оксалатных комплексов актинидов и лантанидов, а также их устойчивостью в кислых средах. Десорбция как урана(VI), тория(IV), так и РЗЭ(III) 0.05 моль/л раствором оксалата аммония в 0.05 моль/л HNO_3 проходит количественно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показали, что фосфорилсодержащие поданды кислотного типа, содержащие диэтиленгликолевую цепочку и два фрагмента 2-оксифенилфосфоновой кислоты, обладают высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI) и Th(IV). Сорбенты, нековалентно модифицированные этими реагентами, могут быть использованы для селективного извлечения и концентрирования U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2018 г. (тема № 0090-2017-0024) и при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 34 “Актуальные проблемы физикохимии

поверхности и создания новых композитных материалов” и РФФИ (грант № 18-29-24069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Ustynyuk Y.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 9. P. 943. doi 10.1070/rcr4589 [Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 9. С. 943.]
2. Nash K.L., Barrans R.E., Chiarizia R. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2000. V. 18. № 4. P. 605. doi 10.1080/07366290008934700
3. Mokhodoeva O.B., Myasoedova G.V., Zakharchenko E.A. // Radiochemistry. 2011. V. 53. № 1. P. 35. doi 10.1134/S106636221101005X [Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 34.]
4. Мясоедова Г.В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 2. С. 72.
5. Myasoedova G.V., Zakharchenko E.A., Molochnikova N.P. et al. // Radiochem. 2008. V. 50. № 5. P. 482. doi 10.1134/S1066362208050093 [Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Молочникова Н.П. и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 5. С. 416.]
6. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 6. С. 506.
7. Horwitz E.P., McAlister D.R., Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2006. V. 41. № 10. P. 2163. doi 10.1080/01496390600742849
8. Boulenouar I., Kai D.M., Abbers O. et al. // Solvent Extr. Res. Develop., Japan. 2016. V. 23. № 1. P. 51. doi 10.15261/serdj.23.51
9. Jensen M., Chiarizia R., Ulicki J.S. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. V. 33. № 4. P. 329. doi 10.1080/07366299.2015.1046292
10. Chiarizia R., Barrans Jr. R.E., Ferraro J.R. et al. // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. № 5–6. P. 687. doi 10.1081/SS-100103615
11. Chiarizia R., Mcalister D.R., Herlinger A.W. // Sep. Sci. Technol. 2005. V. 40. № 1–3. P. 69. doi 10.1081/SS-200041762
12. Wang J., Chen G., Xu S., Li L. // Hydrometallurgy. 2015. V. 154. P. 129. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.001.
13. Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. et al. // Radiochem. 2003. V. 45. № 6. P. 568. doi 10.1023/B:RACH.0000015753.31087.ef [Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 6. С. 511.]
14. Lumetta G.J., Sinkov S.I., Krause J.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 4. P. 1633. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02524
15. Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. // React. Funct. Polym. 1997. V. 33. P. 25.
16. Chiarizia R., Herlinger A.W., Cheng Y.D. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. V. 16. № 2. P. 505. doi 10.1080/07366299808934537
17. Baulin V.E., Syundyukova V.Kh., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem., 1989. № 1. P. 62. [Баулин В.Е., Сундукова В.Х., Цветков Е.Н. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 62.]

18. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al.* // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 1. P. 22. doi 10.1134/S1066362214010056 [*Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 1. С. 22.]
19. *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 1. P. 161. doi 10.1007/s11172-015-0837-2 [*Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2015. № 1. С. 161.]
20. *Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Коваленко О.В. и др.* // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 219. doi 10.15826/analitika.2013.17.2
21. *Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Баулин В.Е. и др.* // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 314. doi 10.15826/analitika.2013.17.3.007
22. *Baulin V.E., Kovalenko O.V., Tsivadze A.Yu. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. № 1. P. 61. doi 10.1134/S1066362215010099 [*Баулин В.Е., Коваленко О.В., Туранов А.Н. и др.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 53.]
23. *Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Kovalenko O.V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 6. P. 996. doi 10.7868/S0044185616060085 [*Баулин В.Е., Калашникова И.П., Коваленко О.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 604.]
24. *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 1. P. 169. doi 10.1007/s11172-015-0838-1 [*Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2015. № 1. С. 169.]
25. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
26. ОСТ 95 10353-2008. Стандарт отрасли. Отраслевая система обеспечения единства измерений. Алгоритмы оценки метрологических характеристик при аттестации методик выполнения измерений. Принят и введен в действие Федеральным агентством по атомной энергии в 2008.
27. *Егоров Ю.В., Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д.* Методы концентрирования и разделения радионуклидов. Учебно-методическое пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. 128 с.
28. *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. T. 65. № 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n-11ABEN000241 [*Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.]
29. *Timofeeva G.I., Matveeva A.G., Safiulina A.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 1. P. 224. doi 10.1007/s11172-015-0847-0 [*Тимофеева Г.И., Матвеева А.Г., Сафиулина А.М. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2015. № 1. С. 224.]
30. СТО РосГео 08-002-98. Технологические методы исследования минерального сырья. Текст. М.: Изд-во РосГео, 1998. 33 с.