

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТРИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ СРЕД СМЕСЯМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

© 2023 г. А. Х. А. Харб^{а, б, *}, И. В. Баланцев^{а, в}, М. Д. Караван^{а, в, з},
И. В. Смирнов^{а, в, з}, Т. С. Александров^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

^б Управление по атомной энергии, Центр горячих лабораторий, Департамент ядерной химии,
Иниас, Каир, Египет

^в Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

^з Озерский технологический институт Национального ядерного университета «МИФИ»,
456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

* e-mail: harbchem@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2022, после доработки 11.01.2023, принята к публикации 10.02.2023

Изучена жидкостная экстракция пары $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ из карбонатных сред смесями ароматических дигидроксисоединений и четвертичной аммониевой соли – карбоната метилтриоктиламмония (МТОАК) – в толуоле и бутилацетате. Установлено, что МТОАК повышает коэффициенты распределения и самого экстрагента, и его сольвата с иттрием за счет образования смешанного комплекса иттрия и дигидроксиароматического лиганда с МТОАК. При экстракции из щелочно-карбонатных сред в интервале pH 12–13.5 смесями 0.01 М 2,3-дигидрокси-нафталина и 0.015 М МТОАК в бутилацетате или толуоле коэффициенты распределения иттрия превышают 80; коэффициенты разделения пары $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ в этих условиях более 10^5 . Для полной реэкстракции иттрия могут быть использованы разбавленные растворы соляной, азотной и серной кислот. Изученные смеси химически устойчивы и не изменяют экстракционных свойств при многократном повторении циклов экстракции–реэкстракции. Модельные эксперименты по выщелачиванию иттрия из природных образцов показали, что процент извлечения стабильного иттрия из песка составляет 70–80%, в то время как процент извлечения иттрия из почвы – 50–60%.

Ключевые слова: экстракция, иттрий, стронций-90, ароматические дигидроксисоединения, карбонат метилтриоктиламмония.

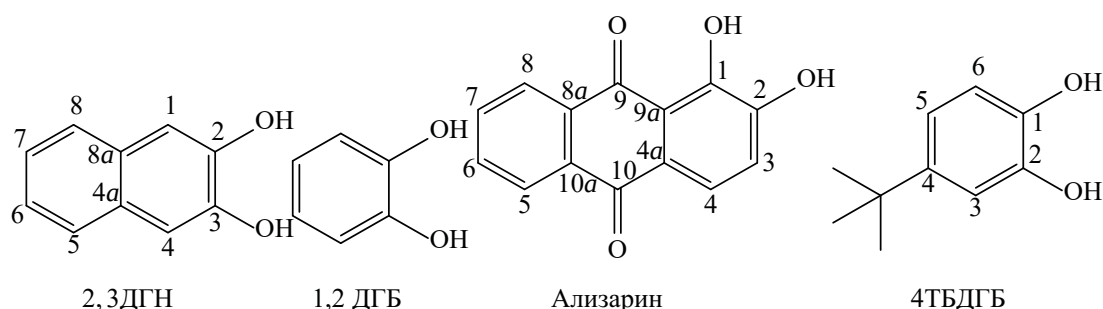
DOI: 10.31857/S0033831123020090, **EDN:** XRGVDP

ВВЕДЕНИЕ

Изотоп ^{90}Sr , образующийся при делении ядер урана и плутония, вносит совместно с ^{137}Cs основной вклад в глобальное загрязнение воды и почвы на Земле. Ядерные испытания в атмосфере в 1945–1980 гг. выбросили в окружающую среду 10^{18} Бк ^{90}Sr , Чернобыльская катастрофа в 1986 г. добавила 10^{16} Бк, взрывы на АЭС Фукусима в 2011 г. – еще 10^{15} Бк. Высокая миграционная подвижность ^{90}Sr приводит к его распространению в биосфере и

неизбежному попаданию в организмы живых существ, где он концентрируется в костях и повреждает окружающие ткани. Очевидная необходимость постоянного мониторинга содержания ^{90}Sr в окружающей среде осложняется его ядерно-физическими свойствами. В отличие от ^{137}Cs , который легко обнаруживается по γ -излучению дочернего ^{137}Ba , и ^{90}Sr , и дочерний ^{90}Y являются чистыми β -излучателями (^{90}Sr с $E_{\text{max}} = 546$ кэВ и ^{90}Y с $E_{\text{max}} = 2280$ кэВ). Классические методы анализа предполагают химическое отделение ^{90}Sr от матричного материала.

Схема 1.



ла, выдержку до наступления равновесия с ^{90}Y и его определение по жесткому β -излучению. Для селективного выделения радионуклидов широко используется жидкостно-жидкостная экстракция. Стронций-90 эффективно и селективно извлекается из азотнокислых сред краун-эфирами [1]. Для экстракции ^{90}Y из кислых сред можно использовать алкилфосфорные кислоты [2]. Но в обоих вариантах необходимо предварительное кислотное вскрытие проб, что предполагает использование токсичных и агрессивных реагентов. Нами предложен вариант выделения иттрия из карбонатных сред с использованием в качестве экстрагентов ароматических дигидроксисоединений [3].

Целью данной работы является изучение экстракции иттрия и его отделения от стронция синергетными смесями дигидроксисоединений с карбонатом метилтриоктиламмония в карбонатно-щелочных средах. Смеси солей алкиламмония с органическими кислотами – бинарные экстрагенты – эффективно экстрагируют металлы [4]. Фенольные группы, как известно, диссоциируют в щелочных средах, и можно ожидать аналогичного эффекта для смесей дигидроксисоединений с солями алкиламмония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы ароматические дигидроксисоединения: 2,3-дигидрокси-нафталин (2,3ДГН), пирокатехин (1,2ДГБ), ализарин и 4-трет-бутилпирокатехин (4ТБДГБ), схема 1.

В качестве соли алкиламмония использовали карбонат метилтриоктиламмония (МТОАК), синтезированный на кафедре ТРЭиНМ РХТУ им.

Д.И. Менделеева по оригинальной методике и предоставленный С.И. Степановым. 2,3ДГН был получен от Schuhardt (Мюнхен, Германия); 4ТБДГБ был приобретен у Sigma–Aldrich (Германия); 1,2ДГБ и ализарин были производства «Ленреактив» (Россия). Растворители – бутилацетат (BuAc), толуол (PhMe), неорганические соли и кислоты были производства «Экос-1» (Россия). Все реагенты имели квалификацию ч.д.а. и использовались без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по их точной навеске.

Экстракционные эксперименты проводили следующим образом: по 1 мл водной и органической фазы помещали в полипропиленовую пробирку объемом 5 мл, перемешивали при $21 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 10 мин (достаточно для полного установления равновесия по данным предварительных экспериментов) и разделяли фазы центрифугированием (3000 об/мин, 5 мин). Концентрацию стабильных стронция и иттрия определяли на оптико-эмиссионном спектрометре Varian 725-ES с погрешностью не выше 5%. Активность изотопов ^{90}Sr и ^{90}Y в исходном растворе определяли на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре Quantulus 1220 (Perkin Elmer), геометрия измерения 4π, с погрешностью не выше 10%. Концентрацию 2,3-дигидрокси-нафталина в водной фазе определяли на УФ-спектрометре UV-2600 Shimadzu по поглощению при 237 нм. Водные среды с различным pH и постоянной ионной силой готовили смешиванием растворов 1 М NaHCO_3 и 1 М NaOH . Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра HI-8314 фирмы Hanna Instruments с микроэлектродом I-1330B.

Коэффициенты распределения (D), разделения (SF) и степень экстракции ($\%E$) рассчитывали по формулам (1)–(3):

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}}, \quad (1)$$

$$SF = \frac{D_1}{D_2}, \quad (2)$$

$$\%E = \frac{C_{\text{org}}}{C_i} \times 100, \quad (3)$$

где C_i , C_{org} и C_{aq} – исходная и равновесные концентрации (активности) металлов или экстрагента в органической и водной фазах соответственно. Все экстракционные эксперименты проводили дважды, использовали средние значения определяемых величин.

Модельные эксперименты с природными образцами проводили следующим образом. Образец строительного песка гомогенизировали, просеивали через сито и сушили в сушильном шкафу. После этого отбирали навеску песка массой 1 г. К навеске добавляли раствор нитрата стабильного иттрия в таком количестве, чтобы его концентрация в конечной пробе составила 30 мг/л, все тщательно перемешивали и сушили в сушильном шкафу, после чего к навеске добавляли по 3 г Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Полученную смесь прокачивали в муфеле в течение 1 ч при температуре 500°C. После охлаждения смеси до комнатной температуры навеску помещали в полипропиленовую пробирку, к навеске добавляли по 50 мл раствора выщелачивающего агента (все-го были испытаны 5 выщелачивающих агентов – $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (3 : 2), $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). В течение 2 ч навеску песка контактировали при перемешивании с водной фазой для перехода карбоната иттрия в водную фазу. Затем водную фазу отделяли и направляли на экстракцию смесью 0.01 М 2,3ДГН + 0.015 М МТОАК в толуоле при соотношении объемов органической и водной фаз $O : B = 1 : 1$ и времени контакта 10 мин, после чего фазы разделяли центрифугированием. Реэкстракцию иттрия из органической фазы осуществляли с помощью раствора 0.05 М HNO_3 при $O : B = 5 : 1$, после чего азотнокислый водный раствор отделяли центрифугированием. В нем измеряли содержание стабильного иттрия спектрофотометрическим методом.

Образец почвы массой 500 г, отобранный в лесополосе на территории Ленинградской области, гомогенизировали, просеивали через сито и смешивали с радиоактивной меткой, содержащей находящуюся в радиоактивном равновесии пару радионуклидов $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ с суммарной активностью 530 Бк (удельная активность почвы составила порядка 1 Бк/г).

Образец почвы с меткой $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ сушили в сушильном шкафу, после чего отбирали навеску массой 2 г. К навеске добавляли растворы нитратов стабильных иттрия и стронция в мольном соотношении $\text{Y} : \text{Sr} = 10 : 1$, все тщательно перемешивали и сушили в сушильном шкафу, после чего к навеске добавляли по 10 г Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Полученную смесь прокачивали в муфеле в течение 1 ч при температуре 300°C, а потом еще 4 ч при температуре 550°C. После охлаждения смеси до комнатной температуры навеску помещали в полипропиленовую пробирку и добавляли 50 мл дистиллированной воды. Навеску контактировали в течение 2 ч при перемешивании с водой для перевода карбоната иттрия в водную фазу. Затем водную фазу отделяли. Экстракцию из нее иттрия проводили смесью 0.01 М 2,3ДГН + 0.015 М МТОАК в толуоле по стандартной методике при $O : B = 1 : 1$ и времени контакта 10 мин, после чего фазы разделяли центрифугированием. Реэкстракцию иттрия из органической фазы осуществляли с помощью раствора 0.05 М HNO_3 при $O : B = 4 : 1$, после чего азотнокислый водный раствор отделяли центрифугированием. В нем измеряли содержание стабильного иттрия спектрофотометрическим методом и содержание иттрия-90 радиометрическим методом на тефлоновой мишени с использованием радиометра А-85 с пластическим сцинтиллятором (эффективность счета 25%, погрешность измерения при выбранном времени экспозиции не выше 5%). По результатам измерений вычислен процент извлечения иттрия-90 из почвы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что все исследованные ароматические дигидроксисоединения плохо экстрагируют иттрий из щелочных сред. Низкая эффективность экстракции может быть связана с вымыванием экстрагента в водную

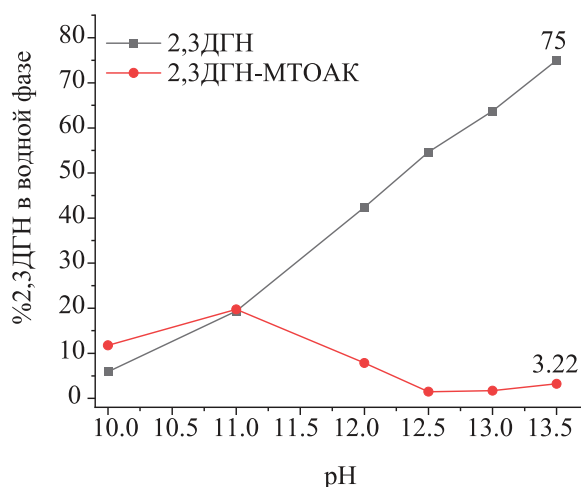


Рис. 1. Влияние МТОАК на распределение 2,3ДГН между водной и органической фазами. Водная фаза – 0.5 М K_2CO_3 , органическая – 0.01 М 2,3ДГН или смесь 0.01 М 2,3ДГН + 0.015 М МТОАК в бутилацетате.

фазу за счет образования гидрофильных фенолятов натрия. По литературным данным [5], у 2,3-дигидроксиафталина $pK_{a1} = 8.8$, $pK_{a2} = 12.6$, что свидетельствует о его полном переходе в мононатриевую соль в сильнощелочных средах. Катион МТОАК образует гидрофобные соли с анионом фенолята и способствует уменьшению потерь экстрагента с водной фазой. На рис. 1 представлены данные по распределению 2,3-дигидроксиафталина и его соли с МТОАК между органической и водной фазами.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что при pH ниже 11 добавка МТОАК не оказывает существенного влияния на распределение 2,3ДГН между водной и органической фазами. При pH 13.5 переход 2,3ДГН из бутилацетата в водную фазу снижается с 75 до 3.2 % в присутствии МТОАК. Очевидно, что и при экстракции иттрия в сильнощелочной среде анионный комплекс 2,3ДГН с металлом взаимодействует с катионом МТОАК и переходит в органическую фазу. Следует отметить, что и экстракция иттрия дигидроксисоединениями резко возрастает при pH водных растворов выше 11 (см. ниже).

Оптимальное соотношение МТОАК/дигидроксисоединения, обеспечивающее максимальный синергетный эффект при экстракции иттрия, было определено методом изомольярных серий (рис. 2).

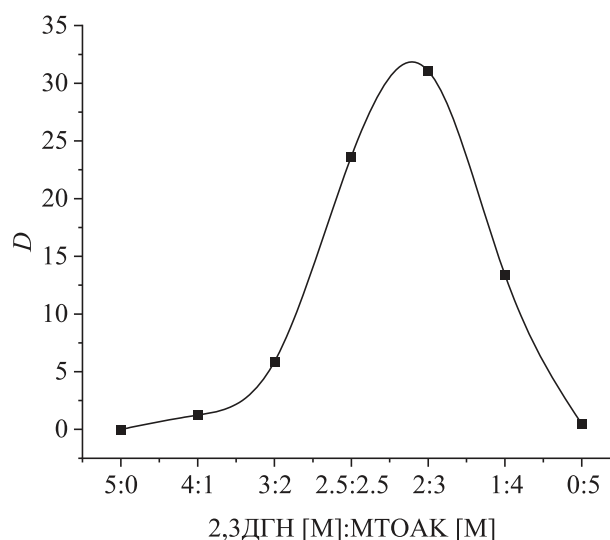


Рис. 2. Зависимость D_Y от соотношения 2,3ДГН и МТОАК. Органическая фаза: 0.005 М изомольярные смеси 2,3ДГН + МТОАК в толуоле, водная фаза: 0.001 М $Y_2(CO_3)_3$, 1 М ($Na_2CO_3 + NaOH$, pH 12.6).

Видно, что оптимальным является полуторакратный избыток МТОАК по отношению к 2,3ДГН. Это позволяет предположить образование сольвата состава $[Y(2,3ДГН)_2(МТОАК)_3]$ [6]. Существование комплекса такого состава подтверждается данными MS-ESI(–): помимо моноаниона 2,3ДГН ($m/z = 159.0448$) есть сигнал с $m/z = 404.8723$ моноаниона $[Y(2,3ДГН)_2]^-$. В спектрах MS-ESI(–) присутствуют сигналы анионных комплексов, в состав которых помимо иттрия и 2,3ДГН входят карбонатные и гидроксильные группы и молекулы воды.

По сравнению с индивидуальными 2,3ДГН и МТОАК их синергетная смесь экстрагирует итрий с коэффициентами распределения примерно на 2 порядка выше: для 0.005 М МТОАК в PhMe $D_Y = 0.47$, для 0.005 М 2,3ДГН $D_Y = 2.5 \times 10^{-5}$, а для их смеси $D_Y = 32$ (рис. 2).

Как уже отмечалось, максимальная экстракция иттрия смесями дигидроксисоединений с МТОАК наблюдается при pH выше 11. Нами установлено, что конкретный вид зависимости коэффициентов распределения иттрия от pH водной фазы определяется видом дигидроксисоединения и типом органического растворителя (рис. 3).

Наиболее эффективным экстрагентом в обоих растворителях является 2,3-дигидроксиафталин. Самые низкие коэффициенты распределения ит-

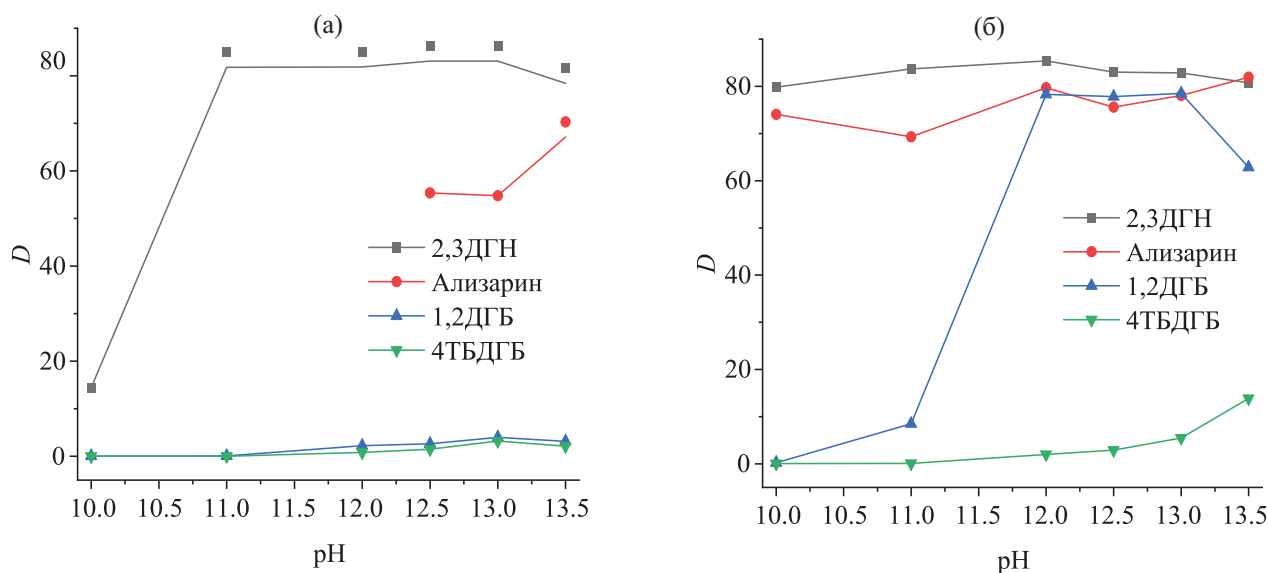


Рис. 3. Зависимость D_Y от pH при экстракции из карбонатных растворов, содержащих $0.001 \text{ M Y}_2(\text{CO}_3)_3$ и $1 \text{ M } (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH})$ смесями, содержащими 0.01 M 2,3ДГН, 1,2ДГБ или 4ТБДГБ с 0.015 M МТОАК, 0.005 M ализарина с 0.01 M МТОАК в бутилацетате (а) и толуоле (б).

трия, независимо от вида растворителя, демонстрирует 4-трет-бутилпирокатехин. Его незамещенный аналог – пирокатехин – хорошо экстрагирует иттрий только в толуольные растворы. Это может быть связано со стерическими факторами, так как свойства фенольных групп у этих экстрагентов очень близкие. Высокие коэффициенты распределения иттрия обнаружены у водорастворимого комплексона – ализарина, который образует гидрофобный комплекс с МТОАК, концентрирующийся в органической фазе.

Раствор ализарина в бутилацетате при контакте с водной фазой с pH ниже 12.5 образует третью фазу.

Возможность эффективного разделения иттрия и стронция была продемонстрирована на примере 2,3ДГН – наиболее эффективного из изученных экстрагентов (рис. 4). Данные, представленные на рис. 4, показывают, что при $\text{pH} > 12$ коэффициенты разделения пары Y/Sr превышают 10^5 как в толуоле, так и в бутилацетате. Такая высокая селективность недостижима при экстракции стронция краун-эфиром [1] или иттрия алкилфосфорными кислота-

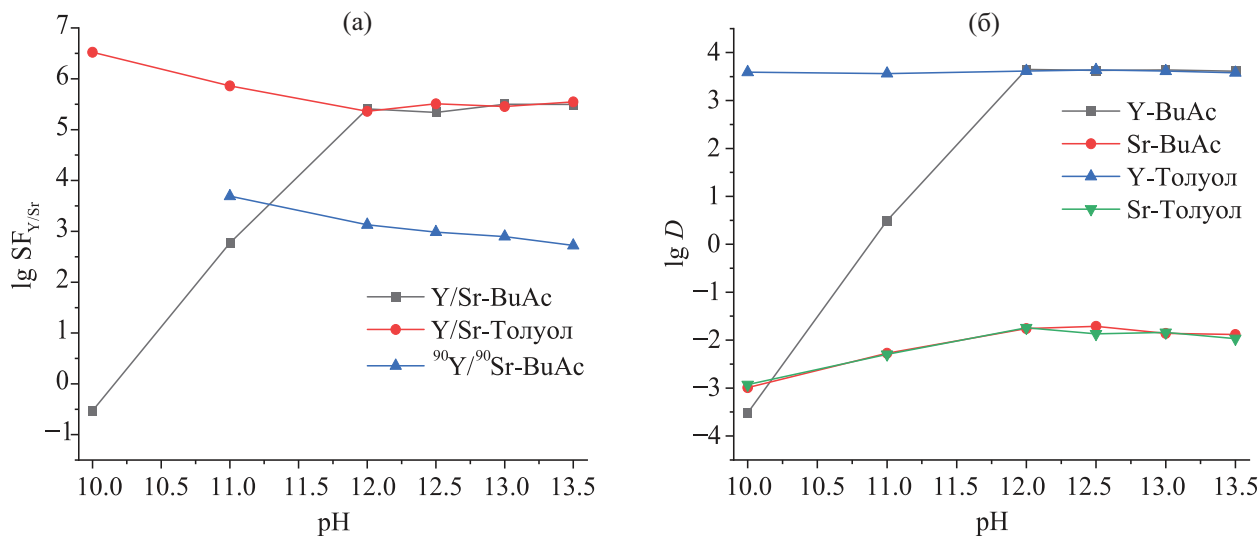


Рис. 4. Зависимость $\lg SF_{Y/Sr}$ и $\lg D$ от pH при экстракции из водного раствора, содержащего $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ иттрия и $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ стронция в $1 \text{ M } (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH})$ смеси 0.001 M 2,3ДГН с 0.0015 M МТОАК в бутилацетате и толуоле.

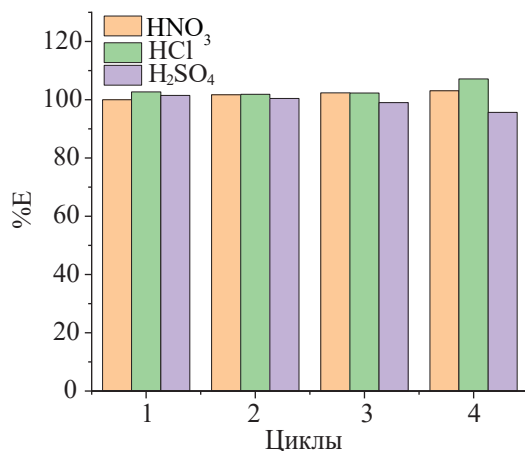


Рис. 5. Многократная экстракция–реэкстракция иттрия (0.001 М) раствором 0.01 М 2,3ДГН и 0.015 М МТОАК в толуоле из водной фазы с pH 12.6. Реэкстрагенты: растворы 0.05 М HNO₃, HCl и H₂SO₄.

ми [2] из азотнокислых растворов. Небольшие различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов, скорее всего, связаны с высокой погрешностью определения малых активностей ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y в засоленных растворах.

Дополнительным преимуществом исследованных экстракционных систем является простота реэкстракции иттрия разбавленными растворами кислот. Для количественной реэкстракции иттрия достаточно одного контакта экстракта с 0.05 М растворами неорганических кислот: HNO₃, HCl и H₂SO₄ (равновесный pH реэкстракта не выше 1). Экстрагент после реэкстракции иттрия кислотами сохраняет свои свойства. На рис. 5 приведены результаты опытов по многократной экстракции–реэкстракции иттрия с использованием в качестве экстрагента смеси 0.01 М 2,3ДГН с 0.015 М МТОАК в толуоле и 0.05 М растворов HNO₃, HCl и H₂SO₄ в качестве реэкстрагентов. Видно, что небольшое снижение экстракционной способности после 4 ци-

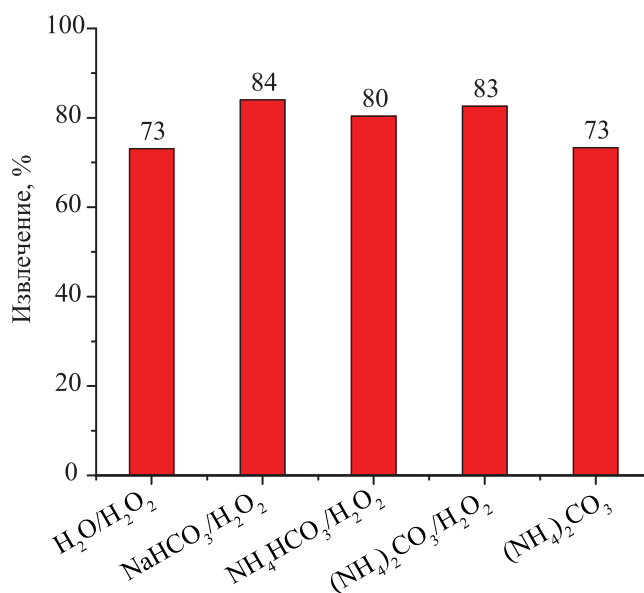


Рис. 6. Извлечение иттрия из песка после карбонатного спекания, выщелачивания и экстракции.

клов экстракции–реэкстракции наблюдается только в случае использования серной кислоты (рис. 5).

Эксперименты по выщелачиванию иттрия из песка, были проведены с использованием выщелачивающих растворов пяти различных составов. Процент экстракционного извлечения иттрия из песка после карбонатного спекания, выщелачивания и экстракции иттрия в органическую фазу представлен на рис. 6.

Как видно из данных, представленных на рис. 6, во всех изученных системах наблюдается высокий процент извлечения иттрия (70–80%), причем эффективнее показали себя водные фазы, состоящие из карбоната аммония или гидрокарбоната натрия с добавкой перекиси водорода. Введение перекиси водорода в раствор для выщелачивания было предложено для дополнительного окисления возможных остатков органических соединений.

Данные по карбонатному вскрытию и выделению иттрия из образца почвы, содержащего радиоактивную метку ⁹⁰Y/⁹⁰Sr и стабильные иттрий со

Таблица 1. Извлечение ⁹⁰Y и стабильного иттрия из почвы (исходный образец и реэкстракт после выщелачивания, экстракции и последующей реэкстракции кислотой)

Метод измерения	Введено иттрия	Определено иттрия	% извлечения
Спектрофотометрический	40 мг/л	24 мг/л	60
Радиометрический	280 имп./300 с	152 имп./300 с	54

стронцием, представлены в табл. 1. По результатам измерений вычислен процент извлечения ^{90}Y из почвы (итоговое значение после всех операций).

Полученные данные показывают, что из образца почвы выщелачивание идет менее эффективно, чем из чистого песка, что может быть обусловлено высоким содержанием в почве солей минеральных кислот, переходящих при выщелачивании в водную фазу и мешающих полной экстракции иттрия, а также возможностью механического удерживания иттрия микродисперсными частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделение ^{90}Y и отделение его от ^{90}Sr эффективно проходят в карбонатных средах с использованием синергетных экстракционных смесей ароматических дигидроксисоединений с карбонатом метилтриоктиламмония. В присутствии МТОАК повышаются коэффициенты распределения и самого экстрагента, и его сольвата с иттрием. В щелочно-карбонатных средах с pH 12–13.5 смеси 0.01 М 2,3-дигидрокси-нафталина и 0.015 М МТОАК в толуоле и бутилацетате экстрагируют иттрий с коэффициентами распределения более 80 и коэффициентами разделения $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ более 10^5 . Реэкстракция иттрия легко осуществляется разбавленными неорганическими кислотами.

Выщелачивание иттрия из образцов песка показало, что наилучшими свойствами обладает карбонат аммония с добавлением перекиси водорода: степень извлечения иттрия составила свыше 80%, в то же время результаты карбонатного выщелачивания иттрия из образца почвы несколько ниже – 50–60%, что может быть обусловлено использованием в качестве выщелачивающего агента воды, а также более сложным составом образца.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-63-46006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu C., Wang J., Chen J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30, N 6. P. 623–650.
2. Tsivadze A.Yu., Filyanin A.T., Filyanin O.A., Danilov N.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53, N 1. P. 13–20.
3. Smirnov I., Harb A., Balantsev I., Karavan M. // RAD Conf. Proc. 2021. Vol. 5. P. 32–36.
4. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 3–12.
5. Потенциометрические методы исследования комплексных соединений / Под ред. Л.А. Алакаевой. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2003. 39 с.
6. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАт, 2004. 345 с.