

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Th(IV) И ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ДИФЕНИЛ-N,N-ДИОКТИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДА И БИС[(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ]ИМИДА ЛИТИЯ

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^{б, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

*e-mail: karan@iptm.ru

Получена 28.06.2024, после доработки 02.08.2024, принята к публикации 05.08.2024

Исследована экстракция ионов U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) смесями дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида (Ph_2Oct_2) и бис[(трифторметил)сульфонил]имида лития (LiTf_2N) в додекане, содержащем 10% октанола. Обнаружен эффект синергизма при экстракции ионов металлов такими смесями. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 значения D_{Ln} в системе с Ph_2Oct_2 – LiTf_2N более чем на три порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Oct_2 . Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, изучено влияние концентрации HNO_3 на экстракцию ионов металлов. Установлено, что ионы актинидов и лантанидов(III) экстрагируются смесью Ph_2Oct_2 и LiTf_2N из азотнокислых растворов по катионообменному механизму.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), лантаниды(III), азотная кислота, карбамоилметилфосфиноксиды, бис[(трифторметил)сульфонил]имид лития.

DOI: 10.31857/S0033831124050051

Карбамоилметилфосфиноксиды (КМФО) являются эффективными экстрагентами для извлечения актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов и используются в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1–4]. Повышение экстракционной способности КМФО достигается при добавке хлорной кислоты или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [5, 6] или в присутствии хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) [7–9]. Значительное увеличение коэффициентов распределения актинидов и лантанидов(III) наблюдается при использовании ионных жидкостей (ИЖ) – гексафторфосфатов или бис[(трифторметил)сульфонил]имидов метилалкилимидазолия [10–14] в качестве растворителя нейтральных экстрагентов, а также при добавке даже небольших количеств ИЖ в органическую фазу [15–18].

Процесс катионообменной экстракции ионов актинидов и Ln(III) нейтральными экстрагентами в присутствии бис[(трифторметил)сульфонил]имидов метилалкилимидазолия ($\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$) сопровождается переходом катионов C_nmim^+ в водную фазу [19], что приводит к загрязнению рафинатов экстракционных систем. Снижению таких загрязнений способствует увеличение длины углеводородного радикала катиона C_nmim^+ , однако это обычно приводит к значительному снижению эффективности экстракции ионов металлов в системах с ИЖ [14].

Бис[(трифторметил)сульфонил]имид лития (CF_3SO_2)₂NLi (LiTf_2N), используемый в качестве прекурсора при синтезе ИЖ, обладает хорошей растворимостью в полярных органических растворителях, таких как *n*-октанол. Представляет интерес рассмотреть возможность использования LiTf_2N как компонента экстракционных систем для извлечения ионов металлов из азотнокислых растворов, что позволило бы исключить присутствие катионов C_nmim^+ в экстракционных системах.

В настоящей работе исследована экстракция ионов актинидов и Ln(III) из азотнокислых растворов смесями дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NOct}_2$ (Ph_2Oct_2) и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфин-оксид (Ph_2Oct_2) синтезирован в Институте физиологически активных веществ РАН по известной методике [20]. Бис[(трифторметил)сульфонил]имид лития (Sigma–Aldrich), *n*-октанол и додекан (Вектон) использовали без дополнительной очистки.

Методика проведения экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) описана в предыдущих работах [15, 16]. Исходная концентрация каждого из Ln(III), U(VI) и Th(IV) составляла $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, концентрацию

азотной кислоты в водной фазе варьировали в интервале 0.1–5.0 моль/л.

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries 2 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения D не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов изомолярными смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N указывают на проявление эффекта синергизма в системе (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами, экстрагируемыми растворами КМФО Ph_2Oct_2 из азотнокислых растворов.

При экстракции смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола, происходит значительное увеличение степени извлечения ионов Ln(III) в органическую фазу (рис. 2, табл. 1S). Величина синергетического эффекта выражается как $SC = D/(D_L + D_{\text{LiTf}_2\text{N}})$ (где D_L , $D_{\text{LiTf}_2\text{N}}$ и D – коэффициенты распределения при экстракции индивидуальными

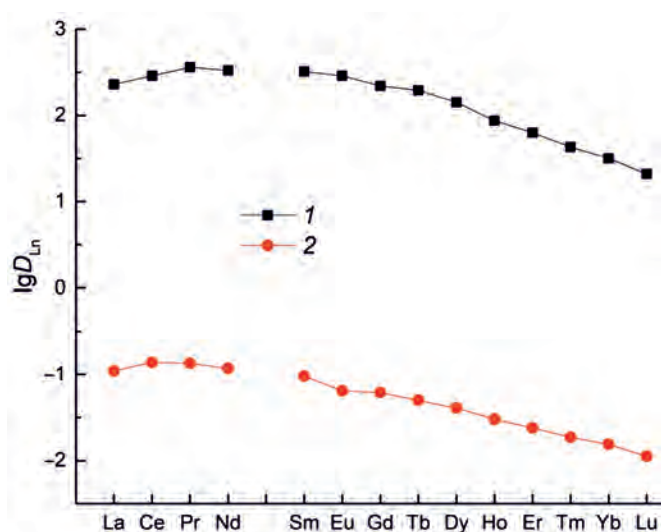


Рис. 2 Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л КМФО Ph_2Oct_2 в додекане, содержащем 10% октанола (2), и в додекане, содержащем 10% октанола, в присутствии 0.05 моль/л LiTf_2N (1).

КМФО (L), LiTf_2N и их смесями соответственно). При экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 величина SC возрастает в ряду Ln(III) от 1660 (для La) до 4470 (для Eu), а затем постепенно снижается с увеличением атомного номера Ln(III) и составляет 1860 при экстракции Lu(III).

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения M^{n+} : L в комплексах, экстрагируемых смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N

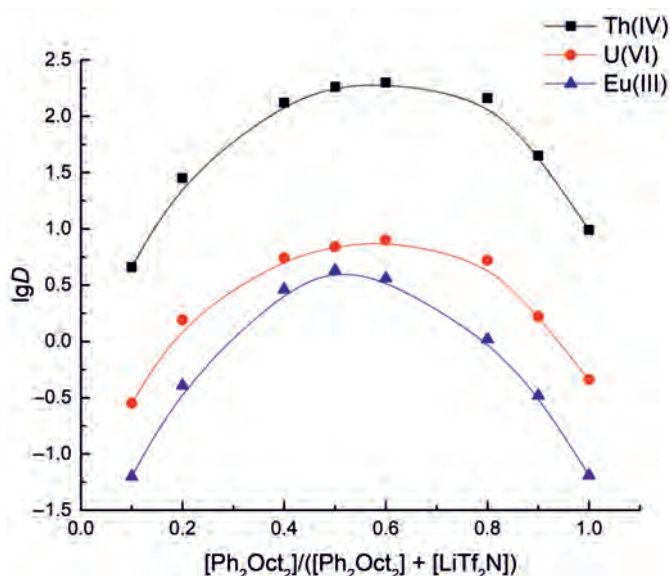


Рис. 1 Экстракция Th(IV), U(VI) и Eu(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 изомолярными смесями КМФО Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола. $[\text{Ph}_2\text{Oct}_2] + [\text{LiTf}_2\text{N}] = 0.02$ моль/л при экстракции Th(IV) и U(VI) и 0.05 моль/л при экстракции Eu(III).с

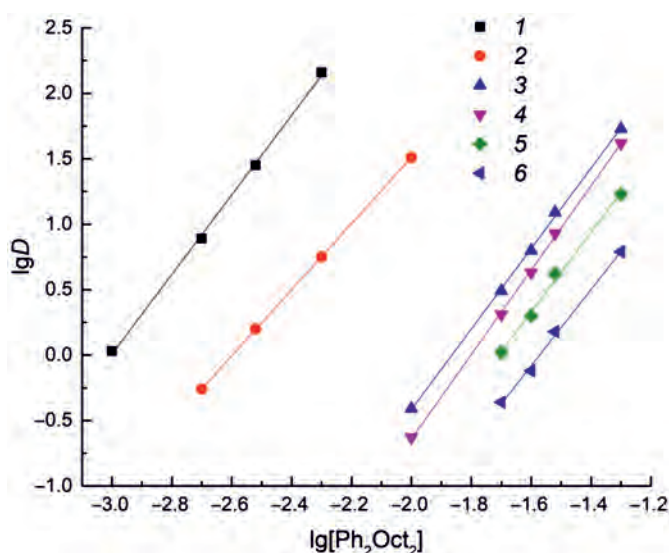


Рис. 3 Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Pr(III) (3), Eu(III) (4), Ho(III) (5) и Lu(III) (6) от концентрации Ph_2Oct_2 в додекане, содержащем 10% октанола и 0.025 моль/л LiTf_2N , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

в додекане, содержащем 10% октанола, из растворов 3 моль/л HNO_3 . При экстракции Ln(III) и Th(IV) наклон (производная функции) зависимостей $\lg D - \lg[\text{Ph}_2\text{Oct}_2]$ близок к 3 (рис. 3), что соответствует переходу этих ионов в органическую фазу в виде три-сольватов. Наклон зависимостей $\lg D_{\text{U}} - \lg[\text{Ph}_2\text{Oct}_2]$ составляет 2.52 ± 0.12 (рис. 3), что указывает на экстракцию ионов U(VI) из азотнокислых растворов в виде смеси ди- и трисольватов.

При постоянной концентрации КМФО в органической фазе наклон зависимости $\lg D - \lg[\text{LiTf}_2\text{N}]$ характеризует число анионов Tf_2N^- , входящих в состав экстрагируемого комплекса. Для Th(IV) и U(VI) этот наклон составляет 1.96 ± 0.12 и 1.64 ± 0.15 соответственно (рис. 4). Это указывает на то, что в состав экстрагируемого комплекса Th(IV) входят два аниона Tf_2N^- , а при экстракции U(VI) в органическую фазу переходят комплексы с двумя и одним анионом Tf_2N^- . При экстракции Ln(III) наклон зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{LiTf}_2\text{N}]$ снижается в ряду Ln(III) от 2.64 ± 0.15 для La(III) – Eu(III) до 1.94 ± 0.12 при экстракции Lu(III) (рис. 4). Следовательно, ионы Ln(III) экстрагируются из раствора 3 моль/л HNO_3 смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в виде комплексов, включающих три и два аниона Tf_2N^- . Доля комплексов с тремя анионами Tf_2N^- снижается по мере увеличения атомного номера Ln(III), а ионы Tm(III)–Lu(III) экстрагируются в форме комплексов только с двумя анионами Tf_2N^- . Учитывая слабую координационную способность ионов Tf_2N^- [21], можно предположить, что они входят во внешнюю координационную сферу экстрагируемых комплексов.

Исследование влияния концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на эффективность

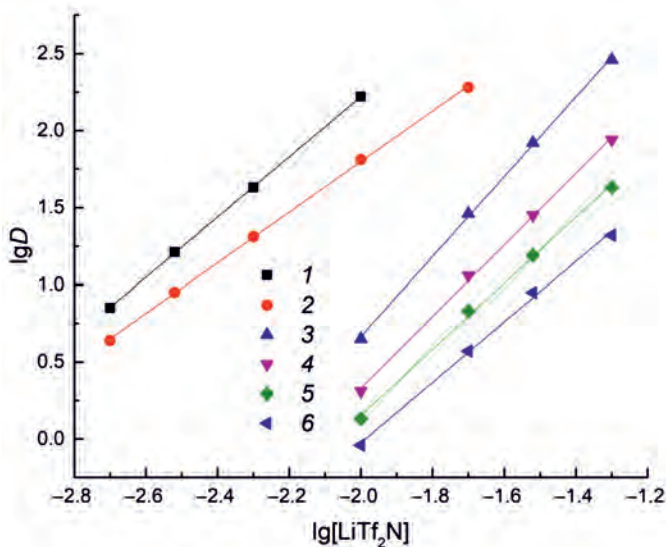


Рис. 4 Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Eu(III) (3), Ho(III) (4), Tm(III) (5) и Lu(III) (6) от концентрации LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола и 0.01 (1), 0.02 (2) и 0.05 (3–6) моль/л Ph_2Oct_2 , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

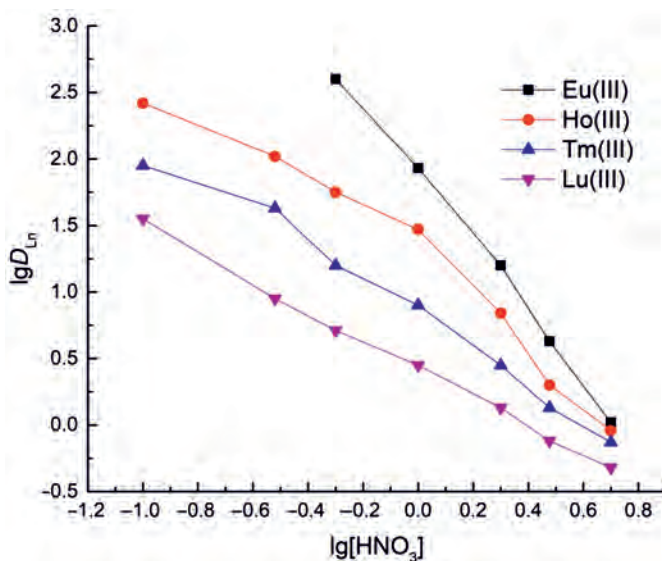


Рис. 5 Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами смеси 0.025 моль/л КМФО Ph_2Oct_2 и 0.025 моль/л LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола.

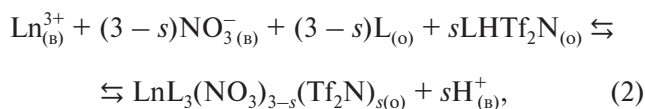
экстракции ионов металлов растворами смесей Ph_2Oct_2 и LiTf_2N показало, что значения D_{Ln} уменьшаются с ростом $[\text{HNO}_3]$ (рис. 5, табл. S2). Такой характер зависимости $D - [\text{HNO}_3]$ указывает на катионообменный механизм экстракции ионов металлов растворами смесей Ph_2Oct_2 и LiTf_2N , как и при экстракции этих ионов растворами КМФО в ИЖ $\text{C}_{11}\text{mimTf}_2\text{N}$ [14].

Ранее было показано, что КМФО взаимодействуют с HTf_2N , образуя комплексы $\text{КМФОН}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$, способные экстрагировать ионы металлов из азотнокислых растворов [22]. Такие комплексы образуются и при контакте смеси Ph_2Oct_2 и LiTf_2N с раствором HNO_3 в результате реакции



Соотношение между концентрациями L и $\text{LH}(\text{Tf}_2\text{N})$ в равновесной органической фазе зависит от исходных концентраций Ph_2Oct_2 и LiTf_2N , а также от концентрации HNO_3 в водной фазе. При этом увеличение $[\text{HNO}_3]$ до определенной величины способствует образованию комплекса $\text{LH}(\text{Tf}_2\text{N})$ [уравнение (1)], а затем может приводить к снижению его концентрации в органической фазе вследствие образования комплексов Ph_2Oct_2 с HNO_3 [23].

Учитывая нахождение Ph_2Oct_2 в органической фазе, содержащей LiTf_2N , в различных формах, процесс экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов может быть описан уравнением



где s — число ионов Tf_2N^- , входящих в состав экстрагируемого комплекса. Концентрационная константа экстракции выражается как

$$K_{\text{ex}} = D_{\text{Ln}}[\text{H}^+]^s/([\text{NO}_3^-]^{3-s}[\text{L}]^{3-s}[\text{LHTf}_2\text{N}]^s), \quad (3)$$

а зависимость D_{Ln} от концентраций компонентов системы — как

$$D_{\text{Ln}} = K_{\text{ex}}[\text{L}]^{3-s}[\text{LHTf}_2\text{N}]^s[\text{H}^+]^{-s}[\text{NO}_3^-]^{3-s}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что $D_{\text{Ln}} \sim [\text{HNO}_3]^{3-2s}$. Поскольку величина s уменьшается по мере увеличения атомного номера Ln(III) (рис. 4), $D_{\text{Eu}} \sim [\text{HNO}_3]^{-3}$, а $D_{\text{Lu}} \sim [\text{HNO}_3]^{-1}$ (рис. 5, табл. S2). В результате этого с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе происходит снижение коэффициента разделения Eu и Lu ($\beta_{\text{Eu/Lu}} = D_{\text{Eu}}/D_{\text{Lu}}$) от 78 до 2.2 при увеличении $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л (рис. 5, табл. S2).

Следует отметить, что растворы смеси Ph_2Oct_2 и LiTf_2N эффективно экстрагируют ионы Ln(III) из растворов других минеральных кислот. Большинство Ln(III) экстрагируются из раствора HCl более эффективно, чем из раствора HNO_3 такой же концентрации (рис. 6, табл. S3). Это связано с тем, что замещение в экстрагируемом комплексе анионов NO_3^- на более гидрофобные анионы Tf_2N^- менее энергетически выгодно, чем замещение ими анионов Cl^- . Кроме того, HCl значительно меньше по сравнению с HNO_3 соэкстрагируется растворами КМФО [24], что повышает концентрацию свободного экстрагента, участвующего в образовании комплекса LHTf_2N . Более высокие значения D_{Ln} при экстракции Ln(III) из растворов HNO_3 по сравнению с экстракцией из раствора HCl наблюдаются для Tm(III)—Lu(III) (рис. 6, табл. S3). Причиной этого может быть то, что в образовании экстрагируемых

комплексов этих Ln(III) участвуют два аниона Tf_2N^- и один анион NO_3^- , а сольватированные нитраты Ln(III) экстрагируются растворами КМФО с более высокими величинами D_{Ln} , чем сольватированные хлориды [24].

Представленные данные показали, что смеси КМФО Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола, эффективно экстрагируют ионы актиноидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 значения D_{Ln} в системе с Ph_2Oct_2 — LiTf_2N более чем на три порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Oct_2 . В отличие от использования ИЖ в качестве растворителя при экстракции ионов металлов смесями КМФО и LiTf_2N исключается переход катионов ИЖ в рафинат экстракционной системы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2024 г. Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН и Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К статье имеются дополнительные электронные материалы: табл. S1—S3 с экстракционными данными. Дополнительные материалы размещены в электронном виде по ссылке: <https://doi.org/10.31857/S0033831124050051>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasodov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319. <https://doi.org/10.10016/j.mencom.2015.09.001>
2. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
3. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
4. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943—961; *Alyapyshev M. Yu., Babain V.A., Ustyynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. <https://doi.org/10.1070/RCR4588>
5. Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P., Myasodov B.F., Kabachnik M.I. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1992. Vol. 10. P. 439.

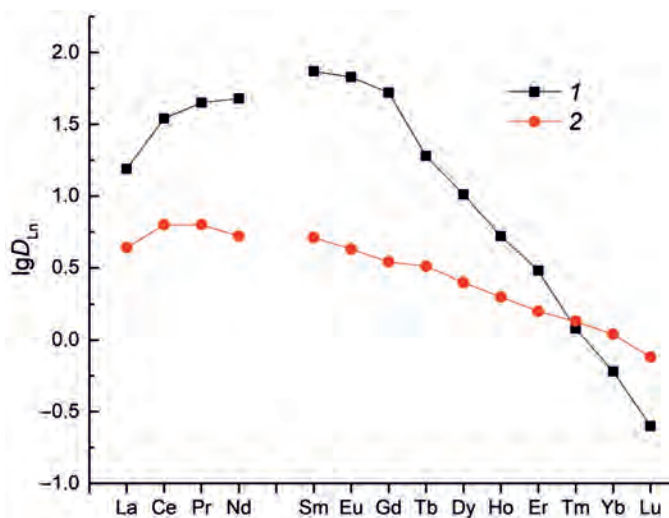


Рис. 6 Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 (2) и 3 моль/л HCl (1) растворами смеси 0.025 моль/л КМФО Ph_2Oct_2 и 0.025 моль/л LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола.

6. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 1. С. 40.
7. Rais J., Tachimori S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. Vol. 188. N 2. P. 157.
8. Smirnov V.I., Babain V.A., Shadrin A.Yu., Efremova T.I., Bondarenko N.A., Herbst R.S., Peterman D.R., Todd T.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. N 1. P. 1.
9. Makrlík E., Vanura P., Selucky P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 283. P. 571.
10. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 307. DOI: 10.1039/c9ra08996
11. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 1. DOI: 10.1007/s10967-020-07199-1
12. Atanassova M. // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 343. ID 117530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
13. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 3; Belova V.V. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. N 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S106636222101001X>
14. Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 408. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 314; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. N 4. P. 382. <https://doi.org/10.1134/S1066362213040073>
16. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M. // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. P. 602.
17. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 435.
18. Pribilova G., Smirnov I., Novikov A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
19. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. N 7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N. Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.
21. Binnemans K. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2593. <https://doi.org/10.1021/cr050979c>
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Костикова Г.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 310.
23. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Н.П., Нестерова Н.П., Клименко В.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 430.
24. Horwitz E.P., Diamond H., Martin K.A., Chiari-zia R. // Solvent Extr. Ion Exch. 1987. Vol. 5. P. 419.

Extraction of U(VI), Th(IV), and Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Mixtures of Diphenyl-N,N-dioctylcarbamoylmethylphosphine Oxide and Lithium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

A. N. Turanov^a and V. K. Karandashev^{b, *}

^a*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osipyana 2, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osipyana 6, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia*

*e-mail: karan@iptm.ru

Received June 28, 2024; revised August 2, 2024; accepted August 5, 2024

The extraction of U(VI), Th(IV), and lanthanide(III) ions with mixtures of diphenyl-N,N-dioctylcarbamoylmethylphosphine oxide (Ph₂Oct₂) and lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (LiTf₂N) in dodecane containing 10% octanol was studied. A synergistic effect was discovered during the extraction of metal ions with such mixtures. When extracting Ln(III) from solutions of 3 mol/l HNO₃, the D_{Ln} values in the system with Ph₂Oct₂–LiTf₂N are more than three orders of magnitude higher than when extracting with a solution of Ph₂Oct₂. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the effect of HNO₃ concentration on the extraction of metal ions was studied. It has been established that actinide and lanthanide(III) ions are extracted with a mixture of Ph₂Oct₂ and LiTf₂N from nitric acid solutions via a cation-exchange mechanism.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), lanthanides(III), nitric acid, carbamoylmethylphosphine oxides, lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide