

УДК 546.65+546.799.5

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) И Am(III) ИЗ РАСТВОРА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ СОЕДИНЕНИЯМИ Fe(III) И Mn(II) С ДИБУТИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2024 Д. Н. Шишкин^{a, *}, Н. Д. Голецкий^{a, b}^aРадиевый институт им. В.Г. Хлопина,

194021, 2-й Муринский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^bСанкт-Петербургский технологический институт (Технический университет),

Московский пр., д. 26, 190013, Санкт-Петербург, Российская Федерация

*e-mail: dn.shishkin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г., после доработки 19.09.2024 г., принята к публикации 20.09.2024 г.

Исследовано поведение ряда РЗЭ и Am(III) при их экстракции соединениями железа и марганца с дибутилфосфорной кислотой (ДБФК) в различных растворителях из растворов азотной кислоты. Впервые показано, что при увеличении концентрации железа и марганца в органической фазе наблюдается увеличение коэффициентов распределения РЗЭ и в ряде случаев заметное изменение степеней разделения элементов. В различных растворителях наблюдается существенное различие степеней разделения элементов. Увеличение степеней разделения пар элементов может достигать значительных величин. Например, степень разделения пары Er/Dy в толуоле возрастает в 5 раз, пары Dy/Tb в хлороформе — в 7 раз. Использование декалина в качестве растворителя приводит в большинстве случаев к максимальному увеличению коэффициентов распределения РЗЭ. В системе с растворителем *o*-нитротолуол (ОНТ) при определенном соотношении ДБФК к Fe(III) степени разделения америция и РЗЭ (кроме церия) достаточно велики, что может позволить осуществить их разделение. Высказано предположение о влиянии переходного металла и растворителя на распределение и разделение РЗЭ.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, трансплутониевые элементы, экстракция, дибутилфосфорная кислота, железо, марганец, разделение

DOI: 10.31857/S0033831124060048

Разделение РЗЭ и ТПЭ является важной задачей радиохимической технологии, так как выделение америция и кюрия из ВАО значительно снижает радиотоксичность отходов и риски, связанные с хранением отвержденных РАО. Нахождение лучших условий разделения соседних лантанидов облегчает выделение ценных элементов, применяемых в ядерной и других технологиях. Например, ^{144}Ce и ^{147}Pm используются в качестве источников тепла, эрбий и гадолиний находят применение в качестве поглотителей нейтронов в регулирующих стержнях ядерных реакторов и выгорающего поглотителя в ядерном топливе [1]. Ряд изотопов РЗЭ применяются в ядерной медицине [2–6] и т.д. ДБФК, железо и РЗЭ присутствуют в Пурекс-процессе переработки отработавшего ядерного топлива, поэтому понимание механизма экстракции элементов соединениями железа и ДБФК облегчит разработку условий для очистки урана и плутония от примесей.

В конце 1960-х гг. Уивер выяснил, что при добавлении циркония к фосфорорганическим кислотам усиливается экстракция ряда элементов [7].

Наибольшее усиление экстракции наблюдается у щелочноземельных металлов, РЗЭ и ТПЭ. В дальнейшем исследование металлосодержащих фосфорорганических кислот было продолжено. Было показано, что Д2ЭГФК, содержащая гафний, более селективна к РЗЭ, чем Д2ЭГФК [8]. Коэффициент распределения РЗЭ для соединения Zr с Д2ЭГФК возрастает в 6 раз, а для соединения с Hf — в 100 раз. Максимальная экстракция европия наблюдается при соотношении фосфорорганическая кислота (ФОК): Hf, равном 6. В качестве ФОК были исследованы дибутил-, диамил-, динонил-, ди-2-этилгексилфосфорная и другие кислоты. Авторами было сделано предположение, что причиной улучшения экстракции металлов является усиление кислотных свойств Д2ЭГФК в органической фазе в результате образования координационных связей молекул Д2ЭГФК с циркониевой солью Д2ЭГФК [8, 9]. Также было установлено, что добавление к ДБФК титана приводит к увеличению экстракции РЗЭ [10].

Значительный объем исследований был сделан по определению экстракционных свойств соединений

циркония и ДБФК. Эти исследования привели не только к определению механизма экстракции различных элементов (главным образом РЗЭ), но и к разработке процесса фракционирования ВАО с выделением фракций РЗЭ и ТПЭ [10–13].

Данная работа продолжает наши исследования экстракции РЗЭ и ТПЭ соединениями ДБФК [14]. Нами было найдено, что экстракцию РЗЭ усиливают не только соединения циркония, гафния и титана с ДБФК, но и соединения Fe(III) и Mn(II).

В настоящей работе исследована экстракция РЗЭ(III) и Am(III) соединениями ДБФК и Fe(III) и Mn(II) в различных разбавителях и растворах азотной кислоты с целью определения их экстракционного поведения и нахождения наилучших условий разделения РЗЭ и Am и соседних лантаноидов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Органические реагенты подвергали дополнительной очистке от примесей: ДБФК очищали по методике [15]. Органические растворители – хлороформ, *о*-нитротолуол (ОНТ) – предварительно промывали растворами NaOH и HNO₃, декалин квалификации х.ч. дополнительной очистке не подвергали. В качестве радиоактивной метки использовали ²⁴¹Am производства АО «Изотоп». Содержание железа, РЗЭ и ДБФК (по концентрации фосфора) в водной фазе определяли методом ИСП-АЭС на приборе IRIS. Америций-241 в органической и водной фазах определяли методом гамма-спектрометрии на спектрометре фирмы Canberra. РЗЭ перед анализом методом ИСП-АЭС предварительно реэкстрагировали из органической фазы раствором карбоната аммония с трилоном Б (О : В = 1 : 5). Опыты проводили в мерных пробирках при температуре 20 ± 1°С. По 2 мл органической и водной фаз помещали в пробирку

объемом 15 мл и перемешивали на мешалке с переворотом пробирок в течение 60 мин. Концентрация суммы РЗЭ в исходном растворе не превышала 1 ммоль/л. Каждый элемент РЗЭ определяли по двум характеристическим линиям спектрального излучения. Погрешность определения РЗЭ на ИСП-спектрометре в большинстве случаев не превышала 7%. Fe(III) и Mn(II) вводили в экстрагент с ДБФК за сутки до эксперимента. Они полностью экстрагировались и оставались в экстрагенте при экстракции РЗЭ ($D > 100$). Аликвоты отбирали на анализ после центрифугирования. Степень разделения элементов (β) определили как отношение их коэффициентов распределения ($\beta = D_2/D_1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения (D) микроколичеств некоторых элементов ряда РЗЭ в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

Как следует из результатов, представленных в таблице, добавление железа к ДБФК приводит к усилению экстракции всех исследованных лантаноидов. Таким образом, не только Zr, Hf и Ti, но и Fe(III) способно усиливать экстракцию лантанидов ДБФК. Экстракция усиливается с увеличением порядкового номера лантанида, как и при экстракции ДБФК. Экстракция лантанидов непрерывно увеличивается с увеличением доли железа в экстрагенте вплоть до мольного соотношения ДБФК/Fe(III), равного 30. При дальнейшем увеличении доли железа в экстракционной системе появляются осадки, что не позволило достоверно определить, при каком соотношении ДБФК и Fe(III) наблюдаются максимальные коэффициенты распределения лантанидов. Степень разделения пары Tb/Gd не увеличивается с

Таблица 1. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/Fe(III), моль/моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/ Gd	Dy/ Tb	Er/Dy	Tm/ Er
0		121	0.04	0.06	0.95	6.0	19.6	1.5	12	6.3	3.3
0.71	280	98	0.14	0.17	2.0	17	88	1.2	12	7	5.2
1.07	210	96	0.28	0.33	3.84	27		1.2	12	8.5	
1.43	140	81	0.35	0.36	5.1	52		1.1	14	10	
2.14	105	70	0.43	0.61	12.1			1.4	15		
2.86	70	50	0.68	0.86	13.3			1.2	22		
4.28	53	47	1.1	1.2	39.3			1.1	33		
5.72	35	36	4.7	5.4	214			1.1	40		
9.64	30	30	16.7	18.3				1.1			

увеличением содержания железа в системе, тогда как для других пар она возрастает в 1.5–2 раза.

Увеличение содержания железа в экстрагенте приводит к увеличению гидрофобности экстрагируемого комплекса. Об этом свидетельствует уменьшение концентрации фосфора в водной фазе.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения микроколичеств тех же лантанидов в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в хлороформе.

Как следует из результатов, представленных в таблице, добавление железа к ДБФК в этой системе также приводит к усилению экстракции всех исследованных лантаноидов и увеличению степени

разделения пар Dy/Tb (в 16 раз) и Er/Dy (в 2 раза). Гидрофобность экстрагируемого комплекса также увеличивается, но в меньшей степени, чем в системе с растворителем ОНТ.

В табл. 3 приведены коэффициенты распределения микроколичеств тех же лантанидов в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в декалине.

В экстракционной системе с декалином в качестве растворителя по сравнению с экстракционными системами с ОНТ и хлороформом значительно увеличиваются коэффициенты распределения лантаноидов. В то же время степени разделения соседних лантаноидов растут в гораздо меньшей степени.

Таблица 2. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в хлороформе

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		230	0.14	0.12	0.72	3.2	11.5	0.9	6	4.4	3.6
0.71	280	220	0.13	0.12	0.72	3.4	12.7	0.9	6	4.7	3.7
1.07	210	220	0.12	0.12	0.84	4.2	15	0.9	7	5	3.6
1.43	140	210	0.14	0.13	1.14	6.3	24	1	8.8	5.5	3.9
2.14	105	190	0.22	0.22	1.93	10.9	36	1	8.8	5.6	3.3
2.86	70	180	0.29	0.30	3.16	19.6	65	1	10.5	6.2	3.3
4.28	53	150	0.66	0.63	9.7	80	>100	0.9	15.4	8.4	>1.25
5.72	35	106	1.04	1.0	41			1	41		
9.64	30	80	2.54	2.5	>100			1	>40		

Таблица 3. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в декалине

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		370	0.94	1.0	13	83	170	1.1	13	6.4	2
0.71	280	380	0.90	0.95	12.8	83	370	1.1	13	6.5	4.5
1.07	210	360	0.94	0.97	13	>100		1.1	13	>7.5	
1.43	140	360	1	1.0	15.1	>100		1	15	>6.5	
2.14	105	350	1.1	1.1	15.8	>100		1	15	>6	
2.86	70	350	1.43	1.4	23			1	16.4		
4.28	53	330	2.96	2.97	54.2			1	18.2		
5.72	35	330	24.7	25.9	>100			1	13.4		
9.64	30	330	>100	>100				1			

Гидрофобность экстрагируемых комплексов увеличивается с ростом содержания железа в системе, но в значительно меньшей степени, чем с растворителями ОНТ и хлороформом.

В толуоле при добавлении Fe(III) коэффициенты распределения лантанидов увеличиваются гораздо медленнее, чем в системах с другими растворителями. Разделение увеличивается только для пар Dy/Tb и Er/Dy и в значительно меньшей степени, чем для других растворителей. По экстракционной способности растворители можно расположить в ряд: бициклический (декалин) > протонный (хлороформ) > биполярный апротонный (ОНТ) > ароматический (толуол). При мольном соотношении ДБФК/Fe(III), равном 30, содержание ДБФК в

водной фазе уменьшается в толуоле в 4 раза, в ОНТ в 3 раза, в хлороформе в 2 раза, а в декалине в 1.1 раза. По разделительной способности растворители сильно различаются. Ни в одном из растворителей не увеличивается разделение пары Tb/Gd. Наибольшее увеличение степени разделения пары Dy/Tb наблюдается в хлороформе, пары Er/Dy – в декалине, пары Tm/Er – в ОНТ и декалине. Увеличение степеней разделения пар элементов может достигать значительных величин. Например, β пары Er/Dy в толуоле возрастает в 5 раз, пары Dy/Tb в хлороформе – в 16 раз.

В табл. 5 приведены коэффициенты распределения микроколичеств некоторых элементов ряда РЗЭ, в зависимости от содержания марганца(II) в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

Таблица 4. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в толуоле

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		110	0.07	0.08	0.60	3.7	14.8	1.1	7.5	6.2	4
0.71	280	100	0.07	0.08	0.60	4.2	15.8	1.1	7.5	7	3.8
1.07	210	90	0.07	0.08	0.60	4.4	16.9	1.1	7.5	7.3	3.8
1.43	140	80	0.07	0.08	0.75	5.2	19.5	1.1	9.4	7	3.8
2.14	105	70	0.07	0.08	0.79	5.4	21.1	1.1	9.9	7	3.9
2.86	70	60	0.07	0.08	0.97	7.6	32	1.1	12	7.8	4
4.28	53	50	0.07	0.08	1.08	8.1	38	1.1	12	7.5	4.3
5.72	35	36	0.09	0.11	1.75	18.7	69	1.2	16	10.7	3.7
9.64	30	30	0.25	0.26	4	>100	>100	1.1	15	>25	—

Таблица 5. Влияние концентрации Mn(II) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Mn(II), ммоль/л	ДБФК/ Mn(II), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		240	0.05	0.06	0.95	6.0	19.0	1.2	15.8	6.3	3.3
1.1	180	240	0.06	0.06	0.96	6	19.0	1.0	15.8	6/3	3.2
2.2	90	240	0.05	0.06	0.96	8	25.6	1.2	15.8	8.3	3,2
3.3	60	240	0.06	0.06	0.96	9	27	1.0	16	9.4	3.4
4.4	45	235	0.06	0.06	0.96	11.7	46	1.0	16	12.2	3.9
5.4	37	215	0.06	0.06	1.56	14.8	59	1.0	26	9.5	4
6.7	30	215	0.06	0.06	1.96	18,6	78	1.0	33	9.5	4.2
10	20	215	0.09	0.1	4.1	26	>100	1.1	41	6.3	>4
16.7	12	210	1.1	1.1	40	>100		1.0	38	2.5	

Таблица 6. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределения элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/моль	Коэффициенты распределения						
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Am(III)
0		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.02
2	100	<0.01	0.03	0.2	0.04	0.16	0.19	0.04
4	50	0.03	0.08	0.16	0.08	0.5	0.68	0.08
8	25	0.03	0.17	0.5	0.4	3.3	5.7	0.18
13.3	15	0.08	0.50	1.8	1	6	7.3	0.40
16.7	12	0.08	0.50	1.8	1	6	7	0.49

Таблица 7. Влияние концентрации переходного металла в экстрагенте на распределение Yb(III). Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, Yb(III) 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Концентрация металла, ммоль/л	Коэффициенты распределения Yb(III)				
	Ti(IV)	Mn(II)	Fe(III)	Hf(IV)	Zr(IV)
0	35	35	35	35	35
0.5	35	50	50	50	50
1	35	57	83	91	120
2	50	59	>100	>100	>100
4	50	69	>100	>100	>100
10	53	70	>100	>100	>100

Добавление марганца в раствор ДБФК в ОНТ усиливает экстракцию лантанидов. Чем больше порядковый номер лантанида, тем при меньшем мольном соотношении Mn/ДБФК наблюдается рост коэффициента распределения лантанида. По сравнению с железом D_{Ln} увеличивается в гораздо меньшей степени. Как и для железа, с увеличением содержания Mn в экстрагенте наблюдается рост степени разделения соседних лантанидов, но увеличение β значительно меньше, чем для железа. Гидрофобность экстрагируемых комплексов очень слабо увеличивается с ростом содержания марганца в системе.

В табл. 6 приведены коэффициенты распределения (D) микроколичеств РЗЭ подгруппы лантана и Am(III) в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

Увеличение содержания железа в экстракционной системе приводит к росту D всех представленных в таблице РЗЭ и Am(III). Коэффициент распределения Am(III) близок к коэффициенту распределения церия. Достаточно большие степени разделения Am(III) и лантана и Am(III) и легких лантанидов (кроме церия) могут быть использованы для

разделения РЗЭ и ТПЭ в процессах фракционирования ВАО.

В табл. 7 приведено сравнение экстракционной способности систем переходный металл–ДБФК в растворителе ОНТ при экстракции микроколичеств иттербия.

Как следует из результатов, представленных в таблице, все указанные переходные металлы увеличивают коэффициент распределения иттербия с увеличением содержания переходного металла в экстрагенте. По степени увеличения экстракционной способности их можно расположить в ряд: Zr(IV) > Hf(IV) > Fe(III) > Mn(II) > Ti(IV). При добавлении в систему 10 ммоль/л переходного металла Ti(IV) D_{Yb} увеличивается менее чем в 2 раза, тогда как добавление Zr(IV) увеличивает D_{Yb} в 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По-видимому, при добавлении Fe(III) к ДБФК в органическом растворителе возникают комплексные кислоты переменного состава $H_n(ДБФ)_nFe_mS_k$, где H – протон кислоты, S – молекулы растворителя в первой координационной сфере. Увеличение

содержания железа (m) способствует усилению кислотных свойств комплексной кислоты, что приводит к усилению экстракции РЗЭ. Растворитель, взаимодействуя с комплексной кислотой, также усиливает ее кислотные свойства и увеличивает гидрофобность экстрагируемого соединения. Наибольшей способностью к усилению кислотных свойств обладает декалин, так как он легко образует комплексы с переносом заряда [16]. Другие растворители (ОНТ, хлороформ и толуол) обладают меньшей способностью к переносу заряда, но, взаимодействуя с молекулами железа, увеличивают свое содержание (k) при увеличении концентрации железа и тем самым увеличивают гидрофобность экстрагируемого соединения. Это также приводит к усилению экстракции РЗЭ.

Молекулы растворителя непосредственно участвуют в образовании экстрагирующего комплекса, так как селективность экстракции катионов РЗЭ сильно зависит от типа используемого растворителя. В то же время селективность возрастает при увеличении содержания железа в экстрагенте. Можно предположить, что железо и растворитель так перераспределяют электронную плотность в экстрагирующем комплексе, что она становится наиболее соответствующей для взаимодействия с электронной структурой определенного катиона РЗЭ, подобно тому, как электронная структура краун-эфира соответствует электронной структуре входящего в полость краун-эфира катиона.

Значительная селективность экстракции РЗЭ и Ам, наблюдаемая в системах ДБФК–Fe(III)–растворитель, может быть использована при разработке процессов разделения РЗЭ и ТПЭ и для выделения отдельных РЗЭ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изотопы: свойства, получение, применение // Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. 600 с.
2. Кодина Г.Е., Кулаков В.Н., Шейно И.Н. // Саратовский науч.-мед. журн. 2014. Т. 10. № 4. С. 849–858.
3. Maqsood M.H., Ud Din A.T., Khan A.H. // Cureus. 2019. Vol. 11. № 1. e3986.
<https://doi.org/10.7759/cureus.3986>.
4. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов металлургии и химической промышленности. Исследовательская группа «ИНФОМАЙНХ». Обзор рынка изотопов медицинского назначения в России и мире. М., 2023. 6-е изд.
5. Моисеева А.Н., Алиев Р.А. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2022». СПб., 26–30 сентября 2022 г. С. 514.
6. Егорова Б.В., Курочкин А.В., Маковеева К.А., Чувилин Д.Ю. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2022». СПб., 26–30 сентября 2022 г. С. 509.
7. Weaver B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 2233–2242.
8. Плеская Н.А. Исследование экстракционных свойств фосфорорганических кислот, содержащих цирконий и гафний: Дис. ... к.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. 146 с.
9. Трофимова Е.П. Экстракционные свойства металлосодержащих фосфорорганических кислот и их применение для селективного экстракционно-хроматографического выделения редкоземельных элементов из сложных смесей: Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. 19 с.
10. Шмидт О.В. Экстракция трансплутониевых и редкоземельных элементов циркониевой солью дибутылфосфорной кислоты из азотнокислых растворов: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: РИ им. В.Г. Хлопина, 2003. 21 с.
11. Блажева И.В., Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Маширов Л.Г., Шмидт О.В. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 2. С. 132–137.
12. Шмидт О.В., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Паленик Ю.В., Голецкий Н.Д., Степанов А.И. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 6. С. 537–546.
13. Глеков Р.Г., Шмидт О.В., Паленик Ю.В., Голецкий Н.Д., Сухарева С.Ю., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. // Химия и технология экстракции: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. Т. 1. С. 235–244.
14. Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 381–387.
15. Hardy C.J., Scargill D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 10. N 3/4. P. 323.
16. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М. Химия, 1977. 200 с.

Extraction of REE(III) and Am(III) from a Nitric Acid Solution with Fe(III) and Mn(II) Compounds with Dibutyl Phosphoric Acid

D. N. Shishkin^{a, *}, and N. D. Goletskiy^{a, b}

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

^b*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, 190013 St. Petersburg, Russia*

**e-mail: dn.shishkin@mail.ru*

Received December 21, 2023; revised September 19, 2024; accepted September 20, 2024

The behavior of a number of REE and Am(III) during their extraction from nitric acid solutions with iron and manganese compounds with dibutyl phosphoric acid (HDBP) in various solvents was studied. It was shown for the first time that, with an increase in the concentration of iron and manganese in the organic phase, an increase in the REE distribution coefficients and, in some cases, a noticeable change in the element separation factors are observed. There is a significant difference in the element separation factors in different solvents. The increase in the separation factors of pairs of elements can reach significant values. For example, the Er/Dy separation factor in toluene increases by a factor of 5, and the Dy/Tb separation factor in chloroform, by 7. The use of decalin as a solvent leads in most cases to a maximum increase in the REE distribution coefficients. In the system with an *o*-nitrotoluene (ONT) solvent, at a certain ratio of HDBP to Fe(III), the separation factors of americium and REE (except cerium) are high enough to allow their separation. The influence of the transition metal and solvent on the distribution and separation of REE is discussed.

Keywords: REE, TPE, extraction, dibutyl phosphoric acid, iron, manganese, separation