

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61 546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ N-(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-N'-
ПРОПИЛМОЧЕВИН С ω -АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ
И ДИНОНИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Т. В. Баулина^с, Е. И. Горюнов^с, В. К. Брель^{с, *}

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

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

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Проведены исследования, связанные с экстракцией ионов урана, тория и лантанидов(III) из азотно-кислых сред смесями динонилнафталинсульфокислоты и N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-пропилмочевин, содержащих в своем составе имидазольный, диэтиламинный, пирид-2-ил и 2-оксопирролидиновый фрагменты, в органических растворителях. Обнаружен значительный синергетический эффект при экстракции ионов металлов смесями динонилнафталинсульфокислоты и N-(дифенилфосфорил)-N'-[3-(2-оксопирролидино)пропил]мочевины. Установлена стехиометрия извлекаемых комплексов. Оценено влияние строения используемого экстрагента, природы органического разбавителя и содержания HNO₃ в водной фазе на эффективность экстракции катионов металлов в органическую среду.

Ключевые слова: синергизм, уран(VI), торий(IV), фосфин-оксиды

DOI: 10.31857/S0044457X22601900, EDN: SMRQXL

ВВЕДЕНИЕ

В технологических процессах переработки отработанного ядерного топлива ключевыми этапами являются процессы экстракции и разделения актинидов и лантанидов с использованием полидентатных фосфорорганических соединений различного строения [1–7], в частности, оксидов (N,N-диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) и их производных [8–10].

В последние десятилетия вырос интерес к использованию в экстракционной практике фосфорилмочевин R₂P(O)NHC(O)NHR' [11–13] – соединений, молекула которых содержит P=O- и C=O-группы, соединенные имидным линкером. На экстракционную способность таких реагентов существенно влияет природа функциональных групп у атома фосфора и терминального атома азота. Соединения с фенильными радикалами при атоме фосфора проявляют значительно более высокую экстракционную способность при из-

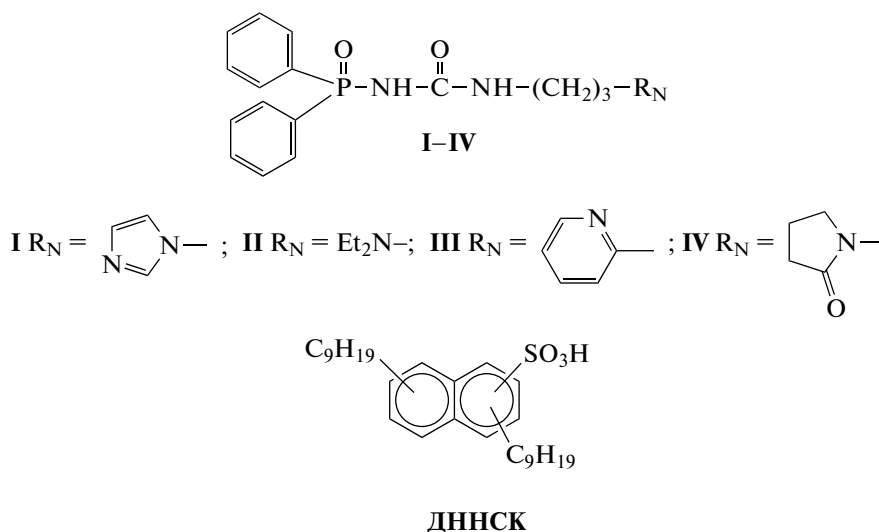
влечении актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов, чем их аналоги, имеющие алкильные, алкоксильные или ароксильные радикалы [13]. Среди реагентов этого класса соединение Ph₂P(O)NHC(O)NHC₈H_{17-n} проявляет наиболее высокую эффективность по отношению к U(VI), Th(IV) и Eu(III) [13]. Отмечалось, что экстракционная способность этого соединения выше, чем его аналога с –CH₂– линкером между функциональными группами P=O и C=O [13]. Результаты квантово-химического моделирования показали, что это связано с уменьшением торсионного угла между функциональными P=O- и C=O-группами в комплексах Ph₂P(O)NHC(O)NHC₈H_{17-n} с ионами металлов и увеличением ширины зоны молекулярных электростатических полей вокруг групп P=O и C=O по сравнению с КМФО [13].

При модификации дифенилфосфорилмочевин путем введения азотсодержащих фрагментов в алкильный радикал при терминальном атоме

азота происходит снижение экстракционной эффективности соединений I–IV при извлечении актинидов и лантанидов из растворов азотной кислоты [14]. Известно, что аналоги соединений I–III с $-\text{CH}_2-$ линкером между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ образуют гидрофобные комплексы с динонилнафталинсульфокислотой

(ДННСК), которые экстрагируют лантаниды(III) из азотнокислых растворов [15].

Цель настоящей работы – исследование влияния ДННСК на эффективность экстракции актинидов и лантанидов соединениями I–IV из азотнокислых растворов.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–IV получали по ранее описанной методике [14]. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, нитробензол и 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.” (Вектон). Динонилнафталинсульфокислоту (Sigma-Aldrich) очищали по методике [16]. Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали при использовании водных растворов 0.1–5.0 моль/л HNO_3 . Водные растворы с концентрацией каждого элемента 2×10^{-6} моль/л были приготовлены растворением соответствующих нитратов в воде с последующим доведением до требуемой концентрации путем добавления HNO_3 . Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Реактивы, используемые при проведении работ, соответствовали марке “х. ч.”.

Все опыты по экстракции выполняли в закрытых пробирках при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Для эффективного контакта фаз использовали ротаторный аппарат (скорость вращения 60 об/мин), перемешивание фаз проводили в течение 1 ч. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием.

Содержание извлекаемых металлов как в исходных, так и в равновесных водных растворах

определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме на масс-спектрометре XSeriesII (ThermoScientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Не менее трех параллельных опытов проводили при определении коэффициентов распределения. Погрешность определения их не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М раствором NaOH. Концентрацию экстрагентов в равновесных водных фазах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (ThermoScientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно исследовано распределение соединений I–IV между хлороформом и водными растворами HNO_3 . Увеличение концентрации HNO_3 приводит к снижению коэффициента распределения экстрагентов (D_L), что связано с протонированием атомов азота ω -азотсодержащих фрагментов соединений I–IV и переходом

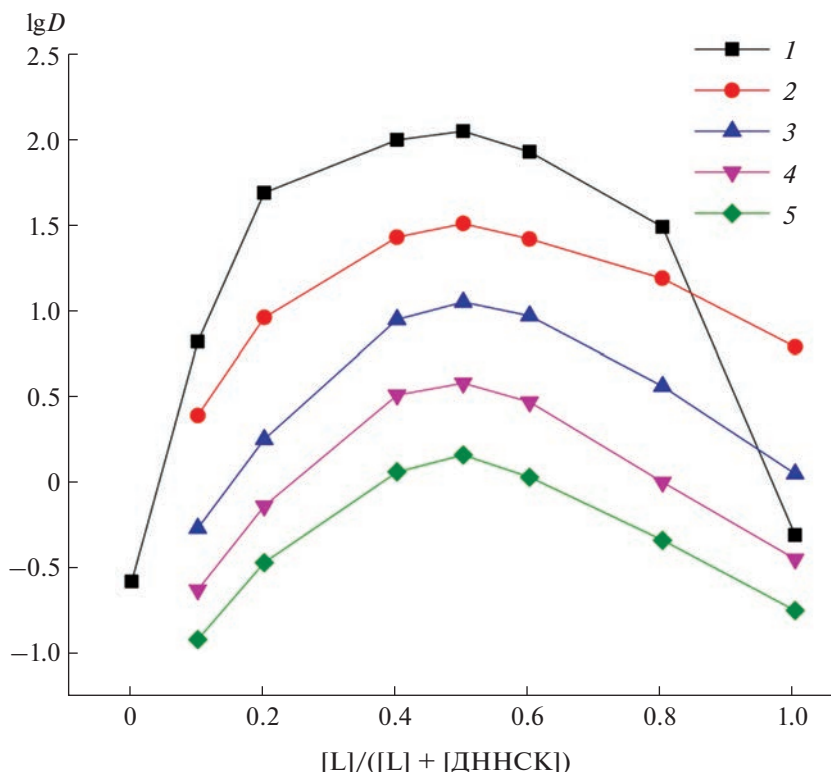


Рис. 1. Экстракция Th(IV) (1), U(VI) (2), La(III) (3), Ho(III) (4) и Lu(III) (5) изомольярными смесями соединения IV(L) и ДННСК в хлороформе из раствора 3 моль/л HNO_3 . $[\text{L}] + [\text{ДННСК}]$, моль/л: 0.002 (1), 0.01 (2), 0.05 (3–5).

солей LHNO_3 в водную фазу. При концентрации $\text{HNO}_3 > 1$ моль/л соединения I–III практически полностью переходят в водную фазу ($\lg D_L < -1.5$). Поскольку основность атома азота в 2-оксипириролидиноном фрагменте соединения IV существенно ниже, переход его в водную фазу меньше, однако при $[\text{HNO}_3] = 3$ моль/л величина D_L составляет 1.71, т.е. более 36% экстрагента переходит в водную фазу, что ограничивает использование этого соединения в качестве экстрагента.

Однако при взаимодействии соединений I–IV (L) с ДННСК в органической среде образуются комплексы (бинарные экстрагенты [17, 18]) LHA согласно уравнению:



где A^- – анион ДННСК.

Поскольку анион ДННСК обладает высокой гидрофобностью, происходит незначительный переход компонентов этих бинарных экстрагентов в водную фазу. Это способствует увеличению экстракции ионов Ln(III), U(VI) и Th(IV) из растворов азотной кислоты смесями соединений I–IV с ДННСК.

Природа заместителя при терминальном атоме азота мочевины I–IV оказывает существенное влияние на эффективность экстракции ионов ме-

таллов. Так, при экстракции смесями, содержащими 0.05 моль/л соединений I–IV и 0.05 моль/л ДННСК в хлороформе из раствора 1 моль/л HNO_3 коэффициенты распределения Eu(III) возрастают в ряду III (0.50) < II (1.2) < I (3.9) $\ll$ IV (>250). При экстракции U(VI) и Th(IV) из раствора 3 моль/л HNO_3 смесями, содержащими 0.001 моль/л соединений I–IV и 0.005 моль/л ДННСК в хлороформе, величины D_U возрастают в ряду II (5.6) $\sim$ IV (5.7) < III (10.5) < I (30.2), а D_{Th} – в ряду II (18.2) $\sim$ III (18.6) < I (22.9) $\ll$ IV (>1000). При этом коэффициент разделения Th(IV) и U(VI) ($\beta_{Th/U} = D_{Th}/D_U$) возрастает в ряду соединений I (0.76) < III (1.78) < II (3.25) < IV (>170). Эти данные указывают на то, что смеси соединения IV и ДННСК проявляют наиболее высокую экстракционную способность по отношению к ионам лантанидов и селективность при экстракции Th(IV) и U(VI) в азотнокислых средах.

Данные по экстракции ионов металлов из раствора 3 моль/л HNO_3 изомольярными смесями соединения IV и ДННСК в хлороформе (рис. 1) указывают на значительный синергетический эффект в этой системе. По-видимому, это связано с участием гидрофобных анионов ДННСК в образовании экстрагируемых комплексов.

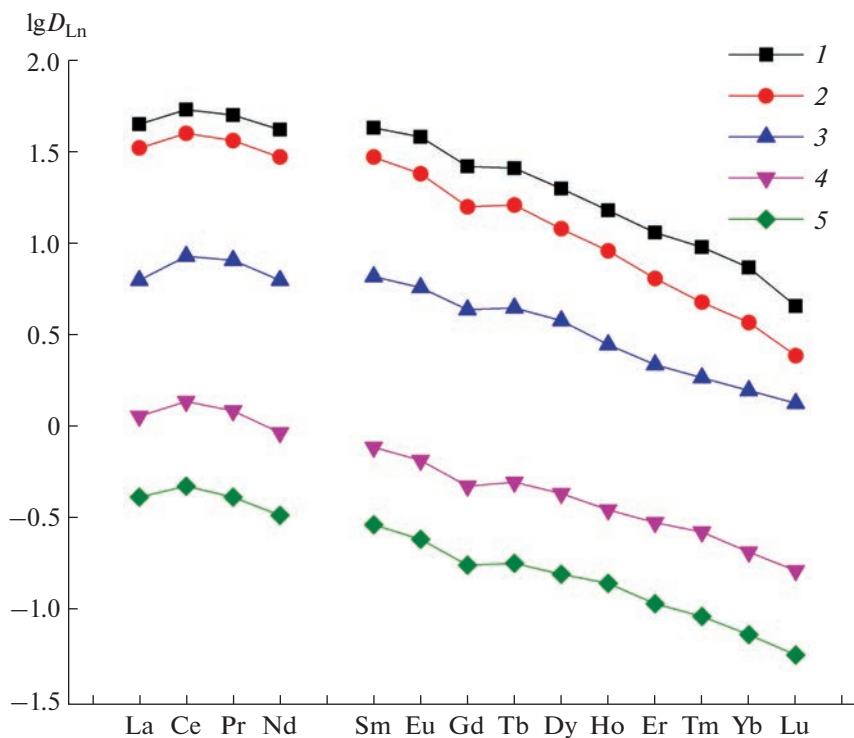


Рис. 2. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции смесями 0.05 моль/л соединения IV и 0.05 моль/л ДННСК (1–3) и растворами 0.05 моль/л соединения IV (4, 5) в хлороформе (1, 4), дихлорэтано (2, 5) и нитробензоле (3) из раствора 3 моль/л HNO_3 .

Бинарный экстрагент ЛНА на основе лиганда IV значительно превосходит соединение IV по своей экстракционной эффективности по отношению к катионам лантанидов(III) (рис. 2). В случае формирования экстрагируемых комплексов лантанидов катионная часть бинарного экстрагента облегчает координационную сольватацию катионов Ln^{3+} . В свою очередь, анионная часть обеспечивает их высокую гидрофобность, что способствует переходу ионов металлов в органическую фазу.

По мере увеличения атомного номера лантанида (Z) наблюдается снижение экстракции соединением IV и бинарным экстрагентом на его основе (рис. 2). Аналогичная зависимость $\lg D_{Ln}-Z$ наблюдается при извлечении лантанидов(III) из азотнокислых растворов при использовании КМФО [9, 19], что, вероятно, связано с увеличением энергии гидратации катионов Ln^{3+} с увеличением Z [9].

Было показано, что природа органического растворителя оказывает влияние на экстракционный процесс. Так, при экстракции эквимольными смесями соединения IV и ДННСК из 3 М раствора HNO_3 значения D_{Ln} увеличиваются в ряду нитробензол < 1,2-дихлорэтан < хлороформ (рис. 2) по мере снижения полярности органического разбавителя. В такой же последовательно-

сти изменяются величины D_{Ln} при экстракции ионов лантанидов(III) растворами соединения IV в органических растворителях (рис. 2). При экстракции ионов Ln(III) из 3 М раствора HNO_3 раствором соединения IV в нитробензоле величины D_{Ln} не превышают 0.01. Отметим, что при экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО [20] и бинарных экстрагентов на основе лигандов с метиленовым мостиком между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ [15] величины D_{Ln} возрастают с увеличением полярности органического разбавителя. Такое резкое отличие в поведении экстрагентов, различающихся характером линкера между двумя функциональными группами, требует дополнительного исследования.

Стехиометрическое соотношение металл : лиганд IV в комплексах определено с использованием метода сдвига равновесия. При постоянных концентрациях азотной кислоты в водной фазе и ДННСК в органической фазе угол наклона зависимостей $\lg D-\lg [L]$ составляет ~ 2 в случае экстракции Ln(III) и Th(IV) (рис. 3), что указывает на экстракцию этих ионов в виде дисольватов. При экстракции U(VI) угловой наклон зависимостей $\lg D_U-\lg [L]$ составляет 1.66 (рис. 3). Это указывает на то, что U(VI) экстрагируется в виде смеси моно- и дисольватов.

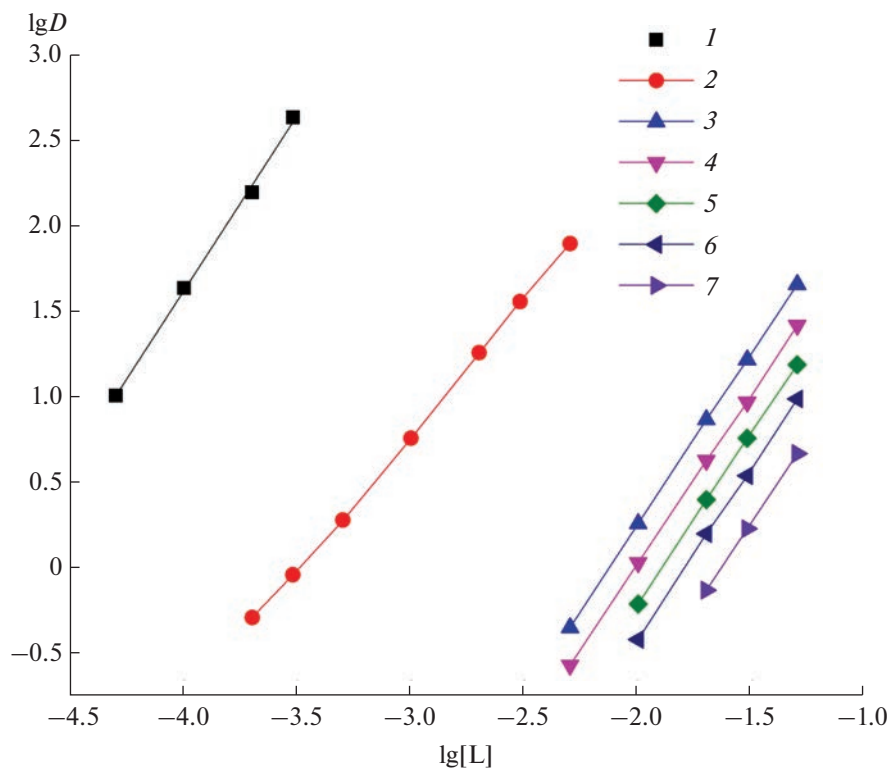


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), La(III) (3), Tb(III) (4), Ho(III) (5), Tm(III) (6) и Lu(III) (7) от концентрации соединения IV в хлороформе, содержащем ДННСК, при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 . [ДННСК], моль/л: 0.005 (1, 2), 0.05 (3–7).

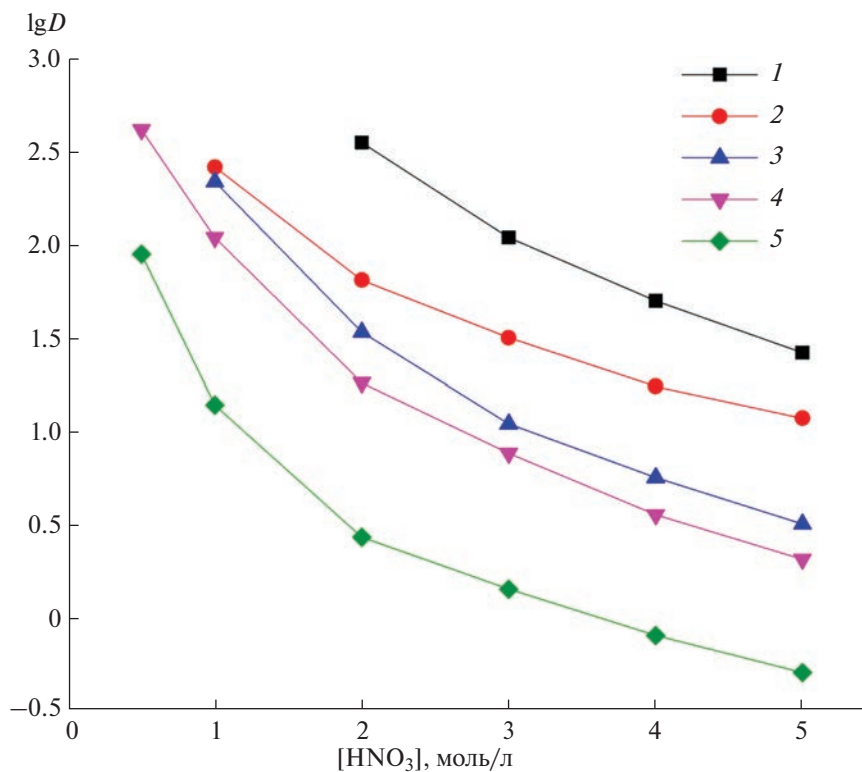
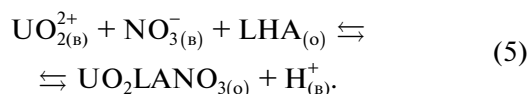
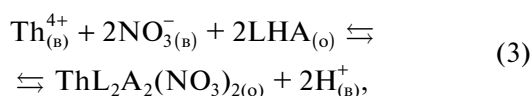
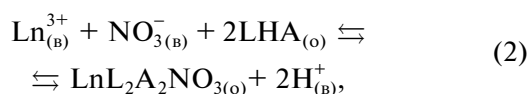


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), La(III) (3), Eu(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции эквимольными смесями соединения IV и ДННСК в хлороформе. [IV] = [ДННСК], моль/л: 0.001 (1), 0.005 (2), 0.025 (3–5).

В случае постоянной исходной концентрации IV и ДННСК в органической фазе рост концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе приводит к снижению коэффициентов распределения Ln(III), U(VI) и Th(IV) (рис. 4), что, вероятно, связано с миграцией протонов в водную фазу в процессе экстракции этих ионов по катионообменному механизму.

Процесс экстракции лантанидов, U(VI) и Th(IV) из растворов азотной кислоты растворами бинарного экстрагента на основе лиганда IV может быть описан уравнениями:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показали, что дифенилфосфорилмочевины с азотсодержащими фрагментами в алкильных радикалах при терминальном атоме азота взаимодействуют с динонилнафталинсульфокислотой в органических растворителях, что приводит к резкому снижению перехода этих лигандов в азотнокислые растворы. Образующиеся бинарные экстрагенты эффективно экстрагируют ионы Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов по катионообменному механизму. Наиболее высокую экстракционную способность по отношению к ионам лантанидов, а также селективность при экстракции Th(IV) и U(VI) в азотнокислых средах показал бинарный экстрагент на основе лиганда IV с ω -(2-оксопирролидино)пропильным радикалом при терминальном атоме азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2022 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-00697-22-00) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M. et al.* // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1156. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. *Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943.
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 23. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 123. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. *Werner E.J., Biros S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 2067. <https://doi.org/10.1039/c9qo00242a>
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. № 9–11. P. 931. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-3064>
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 11. С. 1052
8. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1986. V. 4. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1080/07366298608917853>
9. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H. et al.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1986. V. 4. № 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
10. *Чмута М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. *Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиуллина А.М. и др.* // *Докл. АН.* 2008. Т. 422. № 6. С. 762.
12. *Safiullina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2009. V. 19. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>
13. *Сафиуллина А.М., Лизунов А.В., Семенов А.А. и др.* // *Аналитика.* 2022. Т. 12. № 2. С. 114. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.2.114.128>
14. *Сафиуллина А.М., Лизунов А.В., Борисова Н.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 5. С. 631.
15. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1099.
16. *Danesi P.R., Chiarizia R., Scibona G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. № 11. P. 3926. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80089-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80089-2)
17. *Belova V.V., Martynova M.M., Tsareva Yu.V. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 293. 111568. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111568>
18. *Белова В.В.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
19. *Литвина М.Н., Чмута М.К., Мясоедов Б.Ф. и др.* // *Радиохимия.* 1996. Т. 38. № 6. С. 525.
20. *Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н.* // *Радиохимия.* 1993. Т. 35. № 1. С. 45.