

## Экстракция нептуния в виде ионных ассоциатов с тетрафенилфосфонием

Ю. П. НОВИКОВ, П. Н. ПАЛЕЙ, С. А. КАРПУШИНА

УДК 546.799

При очистке нептуния от примесей плутония, урана и других элементов экстракцией с использованием хелатообразующих реагентов [1, 2] на стадии рекстракции применяют сильноокислые растворы, а также растворы, содержащие другие комплексообразующие вещества и даже окислители (или восстановители), которые переводят нептуний в неэкстрагируемое состояние. Применение таких растворов обусловлено высокой прочностью хелатных комплексов и часто неудобно для извлечения нептуния из рекстракта. В связи с этим была исследована экстракция нептуния в виде ионного ассоциата с тетрафенилфосфонием (ТФФ), который наряду с другими тяжелыми органическими катионами находит применение для извлечения некоторых элементов, образующих анионные комплексы в растворе [3–6]. При этом исходили из предпосылки, что Np(IV) может существовать в солянокислых и азотнокислых растворах в виде анионов [7, 8] и что в аналогичных условиях Pu(III) и U(VI) не образуют анионных комплексов, способных к экстракции с ТФФ. Последнее обстоятельство позволяет достичь отделения нептуния от этих элементов, если нептуний и плутоний переведены в Np(IV) и Pu(III).

В настоящей работе приводятся результаты исследования экстракции нептуния с ТФФ в различных условиях и рассматривается возможность отделения нептуния от плутония.

### Эксперименты

В опытах использовали хлорид тетрафенилфосфония  $(C_6H_5)_4PCl$  марки «чистый» (Чехословакия). ТФФ очищали растворением 50 г реагента в 500 мл воды с последующим высушиванием из раствора 150 г NaCl [6]. Реагент отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре.

Исходный раствор Np<sup>237</sup> готовили путем растворения NpO<sub>2</sub> в концентрированной HNO<sub>3</sub> в присутствии KBrO<sub>3</sub>. Содержание нептуния в исходном растворе составляло 1 мг/мл. Растворы нептуния в различных валентных состояниях готовили по известным методикам [1, 9], используя для получения Np(IV) сульфат Fe(II) и азотнокислый гидразин. Np(V) получали нагреванием раствора с нитратом натрия. До шестивалентного состояния нептуний окисляли KBrO<sub>3</sub>.

В качестве растворителей ТФФ применяли дихлорэтан, хлороформ. Концентрация ТФФ в большинстве опытов составляла 0,05–0,1 М.

Аликвотные части раствора нептуния в HNO<sub>3</sub> или HCl вводили в градуированные делительные воронки с притертыми пробками и приливали соответствующую кислоту до объема 5 мл. Экстрагировали равным объемом раствора ТФФ при комнатной температуре. После экстракции отбирали аликвотные части из обеих фаз для измерения  $\alpha$ -активности.

### Результаты и их обсуждение

**Экстракция Np(IV).** Нептуний экстрагировали из 1–10 н. растворов соляной и азотной кислот 0,05 и 0,1 М растворами ТФФ в дихлорэтано. Было установлено, что равновесие при экстракции как из солянокислых, так и из азотнокислых растворов устанавливается менее чем за 1 мин. Время контактирования фаз во всех опытах составляло 3 мин. Как следует из рис. 1, Np(IV) хорошо экстрагируется в интервале концентраций 6–10 М раствора HCl, в котором могут преобладать комплексные ионы  $NpCl_5^-$  [8]. Np(IV) также хорошо экстрагируется и из растворов HNO<sub>3</sub>. Высокие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции из 1–5 н. HNO<sub>3</sub>. По аналогии



Зависимость экстракции Np(IV) от концентрации ТФФ в дихлорэтано (концентрация Np  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M)

Таблица 1

Концентрация ТФФ, M	Экстракция, %		Концентрация ТФФ, M	Экстракция, %	
	8 н. HCl	1 н. HNO <sub>3</sub>		8 н. HCl	1 н. HNO <sub>3</sub>
0,01	1,5	20,7	0,035	98,3	70,7
0,015	2,5	29,6	0,050	99,3	82,8
0,020	91,6	52,8	0,100	99,6	99,3
0,025	87,0	53,3	0,15	100	99,3

с Pu(IV) [10] можно предположить, что в интервале концентраций 1—4 н. HNO<sub>3</sub> преобладает нейтральный комплекс, однако образование ассоциата с ТФФ может происходить в результате сдвига равновесия при связывании реагентом анионного комплекса  $Np(NO_3)_5^-$ .

Изучено влияние исходной концентрации ТФФ в дихлорэтано на экстракцию Np(IV). Количественное извлечение нептуния из солянокислых и азотнокислых растворов достигается при концентрации ТФФ соответственно 0,05 M и 0,1 M (табл. 1).

Изучена также зависимость экстракции Np(IV) от его концентрации. В интервале концентраций нептуния  $0,7 \cdot 10^{-4}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$  M коэффициент распределения нептуния остается постоянным.

В связи с тем что экстракция крупных ионных пар может сильно зависеть от диэлектрической проницаемости органической фазы [4], рассмотрено влияние различных растворителей. Как следует из табл. 2, выбор растворителя имеет большое значение. При использовании хлороформа экстракция незначительна в интервале 1—4 н. HNO<sub>3</sub> и несколько увеличивается при 8 н. HNO<sub>3</sub>. Введение в водную фазу до экстракции 3,5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> приводит к значительному увеличению процента экстракции Np(IV) в интервале 1—5 н. HNO<sub>3</sub>. В отличие от азотнокислых растворов зависимость экстракции Np(IV) растворами ТФФ в хлороформе от концентрации соляной кислоты имеет такой же характер, как и при экстракции растворами ТФФ в дихлорэтано, хотя процент экстракции в этом случае ниже. Он заметно увеличивается при введении в водную фазу NaCl до концентрации 4,2 M, достигая тех же величин, что и для растворов ТФФ в дихлорэтано.

Применение в качестве растворителей ТФФ β — β'-дихлордиэтилового эфира и нитробензола приводит к увеличению процента экстрак-

Влияние разбавителей на экстракцию Np(IV) 0,05 M раствором ТФФ (концентрация Np  $0,7 \cdot 10^{-4}$  M)

Таблица 2

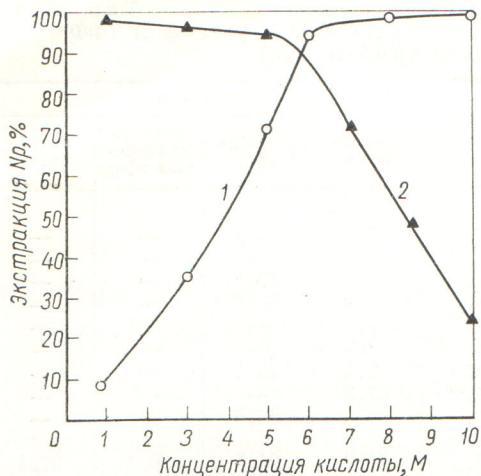
Состав водной фазы до экстракции	Экстракция, %				
	хлороформ	дихлорэтан	дихлордиэтиловый эфир	нитробензол	
HCl	1 н.	5,7	5,9	—	—
	1 н. *	22,5	—	—	—
	3 н.	9,1	17,1	—	—
	5 н.	—	30,1	—	—
	5 н. *	27,1	—	—	—
	6 н.	11,7	—	—	—
	8 н.	52,4	96,4	—	—
	8 н. *	87,2	—	—	—
	10 н.	92,6	98,6	—	—
	HNO <sub>3</sub>	1 н.	21,9	94,5	96,8
1 н. **		79,2	—	—	—
2 н.		—	93,6	—	—
3 н.		24,5	—	92,3	95,4
3 н. **		77,2	—	—	—
4 н.		—	88,8	—	—
5 н.		—	—	85,4	74,2
5 н. **		58,1	—	—	—
6 н.		34,3	45,0	—	—
8 н.		67,0	35,0	80,1	61,7
10 н.	24,5	13,5	—	—	

\* Водная фаза содержит 4,2 M NaCl.  
\*\* Водная фаза содержит 3,5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

ции Np(IV), что может находиться в зависимости от величин диэлектрической постоянной ε для опробованных растворителей. Последнее видно из сопоставления коэффициентов распределения E при экстракции из 1 н. HNO<sub>3</sub> и величин ε: для хлороформа (ε = 4,8) E = 0,28, для дихлорэтана (ε = 10,3) E = 17,2, для β — β'-дихлордиэтилового эфира (ε = 21,2) E = 30,0, для нитробензола (ε = 34,8) E = 38,3. Несмотря на более высокие коэффициенты распределения для β — β'-дихлордиэтилового эфира и нитробензола, применение их для извлечения Np(IV) с ТФФ менее перспективно из-за возможной экстракции некоторых элементов, например урана и железа [11], этими кислородсодержащими растворителями.

Поскольку большей избирательности экстракции с ТФФ можно ожидать при небольших концентрациях кислоты, то для дальнейшего рассмотрения была выбрана система: 0,1 M раствор ТФФ в дихлорэтано — 1 н. HNO<sub>3</sub>. Для этой системы было исследовано влияние комплексообразующих веществ. При этом установлено (табл. 3), что фториды, оксалаты, аце-



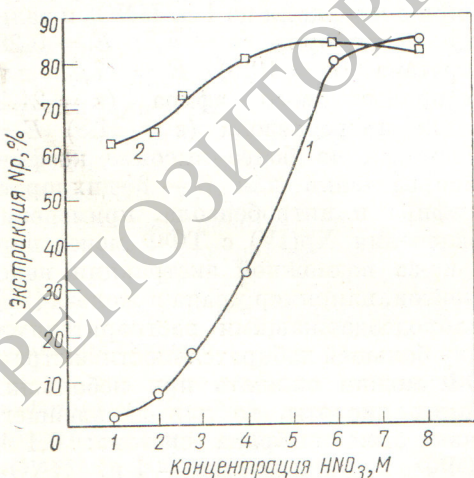


Р и с. 1. Зависимость экстракции Np(IV) 0,1 М раствором ТФФ в дихлорэтане от концентрации кислоты: 1 — HCl; 2 — HNO<sub>3</sub>.

таты и фосфаты в значительной мере затрудняют экстракцию нептуния.

Рассмотрена также реэкстракция нептуния. Концентрация Np(IV) в органической фазе составляла  $0,7 \cdot 10^{-4}$  М. Реэкстракцию проводили равными объемами фаз. Нептуний практически полностью переходит в реэкстракты — 0,5 н. HCl, 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>.

Для определения возможности отделения нептуния от плутония была изучена экстракция Pu(III) ТФФ. Установлено, что в интервале концентраций плутония  $0,5 \cdot 10^{-5}$  —  $2,35 \cdot 10^{-4}$  М максимальная его экстракция составляла 0,3%.



Р и с. 2. Зависимость экстракции Np(V) и Np(VI) 0,1 М раствором ТФФ в дихлорэтане от концентрации азотной кислоты:

1 — Np(V); 2 — Np(VI).

Влияние различных анионов на экстракцию Np(IV) 0,1 М раствором ТФФ в дихлорэтане (концентрация Np в водной фазе  $0,5 \cdot 10^{-4}$  М) Таблица 3

Анион	Концентрация аниона, М	Экстракция, %
Фторид	0,02	90,7
	0,05	24,3
	0,10	11,8
	0,30	9,2
	0,70	3,8
	2,0	0,6
Фосфат	0,005	98,8
	0,01	81,0
	0,025	47,0
	0,05	40,0
	0,10	23,5
	0,50	0
Ацетат	0,20	99,0
	0,50	61,2
	1,00	5,5
	2,00	3,0
	3,00	2,4
Оксалат	0,01	18,2
	0,05	10,3
	0,10	6,3
	0,30	1,9
	0,50	0

Незначительная экстракция плутония в оптимальных условиях для извлечения нептуния позволила применить ТФФ для очистки нептуния от плутония. Ниже приводится пример использования ТФФ для указанной цели.

3 мл раствора с концентрациями  $1,3 \cdot 10^{-4}$  М Np<sup>237</sup> и  $2,35 \cdot 10^{-5}$  М Pu<sup>239</sup>, 0,1 М азотнокислого гидразина, 0,05 М сульфата Fe(II), 1 н. HNO<sub>3</sub> нагревали на водяной бане при 50° С в течение 20 мин. После охлаждения раствор переносили в делительную воронку и встряхивали с 3 мл 0,1 М раствора ТФФ в дихлорэтане. Водную фазу отделяли и нептуний реэкстрагировали 0,5 н. HCl. К реэкстракту добавляли в качестве носителя 1 мл раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 10 мг/мл и 1 мл 10%-ного раствора NaOH. Осадок центрифугировали и растворяли в 1 мл 3 н. HNO<sub>3</sub>. Раствор разбавляли водой до 1 н. HNO<sub>3</sub>, и цикл экстракции и реэкстракции повторяли. Конечный реэкстракт промывали 5 мл чистого дихлорэтана. После проведенной очистки активности Pu<sup>239</sup> по данным α-спектрометрического анализа не превышала 1% от активности Np<sup>237</sup>.

**Экстракция Np(V) и Np(VI).** Нептуний в валентных состояниях Np(V) и Np(VI) экстра-



гировали из растворов  $\text{HNO}_3$ . На рис. 2 показана зависимость экстракции  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Np(VI)}$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  при концентрации нептуния  $0,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Время контакта фаз — 5 мин. Из рис. 2 следует, что пятивалентный нептуний экстрагируется более чем на 80% при концентрациях  $\text{HNO}_3$  начиная с 6 н. В оптимальных условиях для экстракции  $\text{Np(IV)}$  пятивалентный нептуний менее чем на 2% переходит в органическую фазу. Экстракция  $\text{Np(VI)}$  в меньшей степени зависит от концентрации кислоты и довольно значительна в интервале 1—8 н.  $\text{HNO}_3$ . Низкая экстрагируемость  $\text{Np(V)}$  из 1 н.  $\text{HNO}_3$  позволяет проводить предварительную экстракцию с целью сброса экстрагирующихся элементов. Последнее чрезвычайно расширяет возможности применения ТФФ для очистки нептуния и выгодно дополняет другое важное достоинство применения ТФФ в качестве экстрагента — легкость реэкстракции и повторных экстракций из экстракта.

Поступила в Редакцию 28/XI 1968 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Мец, Г. Уотерберри. Аналитическая химия трансурановых элементов. М., Атомиздат, 1967.
2. Ю. П. Новиков, П. Н. Палеи, М. Н. Маргорина. «Атомная энергия», 26, 66 (1969).
3. S. Tribalat. *Analyt. chim. acta*, 3, 113 (1949); 4, 228 (1950); 5, 115 (1951).
4. Р. М. Даймонд, Д. Г. Так. Экстракция неорганических соединений. М., Госатомиздат, 1962.
5. И. П. Алимарин, С. В. Макарова. Ж. авалит. хим. 17, 1072 (1962).
6. А. В. Давыдов и др. «Атомная энергия», 25, 493 (1968).
7. J. Ryan. *J. Phys. Chem.*, 64, 1375 (1960).
8. А. Д. Гельман и др. Комплексные соединения трансурановых элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
9. В. С. Колтунов. Кинетика окислительно-восстановительных реакций урана, нептуния, плутония. М., Атомиздат, 1965.
10. J. Brothers, R. Hart, W. Mathers. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 7, 85 (1958).
11. J. Axelrod, E. Swift. *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 33 (1940).

## Высаливание при экстракции кислот и некоторых радиоактивных элементов

### Сообщение II. ВЫСАЛИВАНИЕ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФАТОМ

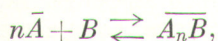
Ю. Г. ФРОЛОВ, Г. И. НАСОНОВА, Л. А. БЕЛУСОВА, И. Д. АПТЕР

УДК 621.039.327

В предыдущем сообщении [1] предложено использовать в качестве критерия высаливающей способности веществ их изопиестические осмотические коэффициенты. Приведены закономерности, которые определяют высаливание в гомогенных системах.

При переходе к гетерогенным системам (экстракция, адсорбция и др.) значительно осложняется расчет высаливания, так как в этом процессе принимает участие и извлекающая фаза. В работе [2] получено строгое соотношение для общего эффекта высаливания в гетерогенных системах и определены его составляющие.

В случае извлечения в результате химической реакции присоединения по уравнению



что обычно и предполагается при экстракции азотной и хлорной кислот три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ), общий эффект высаливания выражается

соотношением

$$W_{\text{общ}} = \left( \frac{m_{B1}}{m_{B2}} \right)^{\nu-1} \left( 1 + \frac{\nu_{\text{выс}} m_{\text{выс}}}{\nu_- m_{B1}} \right)^{\nu-} \times \left( \frac{\gamma_{\pm B1}}{\gamma_{\pm B2}} \right)^{\nu} \frac{\bar{\gamma}_{A_n B_2}}{\bar{\gamma}_{A_n B_1}} \cdot \frac{\bar{a}_{A1}}{\bar{a}_{A2}}, \quad (1)$$

где  $W_{\text{общ}} = D_1/D_2$  — общий эффект высаливания, равный отношению коэффициентов распределения извлекаемого вещества с высаливателем ( $D_1$ ) и без него ( $D_2$ )\*;  $\left( \frac{m_{B1}}{m_{B2}} \right)^{\nu-1} = W_K$  — концентрационный эффект, связанный с изменением равновесной концентрации извлекаемого вещества в водной фазе;  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  — стехиометрический коэффициент извлекаемого вещества;  $\left( 1 + \frac{\nu_{\text{выс}} m_{\text{выс}}}{\nu_- m_{B1}} \right)^{\nu-} = W_{\text{о.и}}$  — эффект одноименного иона в водной фазе;  $\nu_{\text{выс}}$  — стехиометрический коэффициент

\* Индекс 1 всюду обозначает систему с высаливателем, индекс 2 — без высаливателя.