

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ РАСТВОРАМИ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В УГЛЕВОДОРОДАХ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ И ЕЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

© 2022 г. Е. В. Амбул^{а,б}, Н. Д. Голецкий^{а,*}, А. И. Медведева^а,
А. А. Наумов^а, Е. А. Пузиков^а, М. А. Афонин^б, Д. Н. Шишкин^а

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,

194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра редких элементов и наноматериалов на их основе,

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

*e-mail: goletsky@khlopin.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022, после доработки 09.05.2022, принята к публикации 10.05.2022

Исследована экстракция лютеция и иттербия растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в изопаре-М и *m*-нитробензотрифториде (Ф3), а также растворами бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты в изопаре-М. Методом сдвига равновесия показано, что иттербий и лютеций экстрагируются по катионообменному механизму в виде аддукта $\text{Ln}[\text{HA}_2]_3$ вплоть до 3 моль/л HNO_3 , а с дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты в водном растворе механизм экстракции меняется на сольватный. Коэффициенты разделения $\beta(\text{Lu}/\text{Yb})$ в исследованных экстракционных системах составляют 1.4–1.6. Полученные данные могут быть использованы для проведения последующих расчетов экстракционного каскада для разделения лютеция и иттербия. Проведена математическая обработка экспериментальных данных с получением констант экстракции. **Ключевые слова:** лютеций, иттербий, жидкостная экстракция, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота, экстракционное разделение, математическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0033831122030054, EDN: FPTQVI

ВВЕДЕНИЕ

Лютеций-177 (^{177}Lu) – терапевтический радионуклид, применение которого в медицинских целях обусловлено оптимальными ядерно-физическими характеристиками: удобным периодом полураспада ($T_{1/2} = 6.7$ сут); приемлемой энергией β -частиц (максимальная энергия 0.5 МэВ), которая позволяет уничтожить небольшие опухоли и метастазы размером 1–3 мм, не затрагивая здоровые ткани; мягким сопутствующим γ -излучением с энергией, достаточной для визуализации и отслеживания миграции препарата в организме пациента ($E_\gamma = 113$ кэВ (6.4%) и 208 кэВ (11%)) [1, 2]. Продуктом распада ^{177}Lu является стабильный изотоп ^{177}Hf . Кроме

того, ^{177}Lu обладает химическими свойствами, подходящими для маркировки белка (например, пептид dotatate [3]) бифункциональными хелатирующими агентами [4].

Основным методом получения препарата ^{177}Lu высокой удельной активности является облучение нейтронами стартового материала, содержащего ^{176}Yb : [5]. Облучение иттербиевой мишени, высокообогащенной по изотопу 176, выгодно тем, что в этом случае за счет β^- -распада изотопа ^{177}Yb образуется моноизотопный продукт – ^{177}Lu . Таким образом, задача получения изотопно-чистого целевого продукта сводится к его отделению от материала мишени химическими методами.

Отделение Lu от Yb является сложной задачей, поскольку оба элемента являются лантанидами и близки по своим физико-химическим свойствам. При этом даже небольшое количество примесей стабильных изотопов лутеция на уровне нескольких десятых мас% способно привести к существенному снижению удельной активности ^{177}Lu . С учетом достаточно короткого периода полураспада ^{177}Lu разделение следует проводить с использованием высокоселективных методов: экстракционных или хроматографических [6]. Хроматографическое разделение обычно используется для получения химически чистых индивидуальных элементов, но такой процесс является малопродуктивным – концентрирование с получением фракций до 1 г/л трудно поддается наращиванию производительности [7].

Задачи разделения близких по химическим свойствам элементов решаются также экстракционным методом, в частности, при разделении РЗЭ и трансплутониевых элементов. В промышленности для этих целей в последнее время используются фосфорорганические кислоты, такие как P507 (моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты) [8], Cyanex 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота) [9, 10], INET-3 (2,3-диметилбутил)(2,4,4'-триметилпентил)фосфиновая кислота [11], Д2ЭГФК (ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота) [12]. Известно также, что при разделении Yb/Lu смесями экстрагентов Cyanex 272, P507 и Д2ЭГФК проявляется синергетический эффект [9, 13].

Моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, выпускаемый под торговой маркой P507, является перспективным экстрагентом в технологии получения РЗЭ, поскольку системы на его основе обладают более высокими коэффициентами разделения лантанидов [14].

Задача экстракционного метода максимально быстро отделить ^{177}Lu , ввиду небольшого периода полураспада, от основной массы иттербия с обеспечением возможности наиболее удобного последующего обращения с выделенным лутецием. Данная работа посвящена оценке возможности применения фосфорорганических экстрагентов P507 и Cyanex-272 для выделения чистого лутеция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

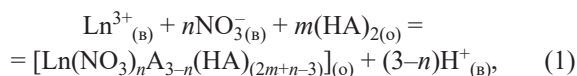
Для исследований использовали азотную кислоту и оксиды иттербия и лутеция квалификации х.ч., моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) производства фирмы Luoyang Zhongda Chemical Co чистотой не менее 99%, бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Cyanex-272) фирмы Cytec Solvay Group (содержание основного вещества 90.6%), изопар-М производства Exxon Mobil и *m*-нитробензотрифторид (Ф3) химической чистотой 99%.

Растворы металлов Yb и Lu готовили по стандартной методике: навески оксидов металлов (99.99%), взвешенные на аналитических весах Mettler Toledo ML303T/A00 (класс точности II), растворяли при нагревании, не доводя до кипения, в концентрированной азотной кислоте (8 моль/л). Раствор упаривали досуха. Получившуюся смешанную соль после остывания растворяли в 1 моль/л HNO_3 , переносили в мерную колбу объемом 25 мл и доводили дистиллированной водой до метки. В результате были получены стандартные растворы 20 г/л Lu и 200 г/л Yb. Рабочие растворы готовили путем разбавления стандартного. Рабочие концентрации варьировали от 0.05 до 200 г/л. Концентрации стандартных растворов контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ISP-OES) на спектрометре Prodigy Plus. Были выбраны следующие характеристические длины волн излучения атомов Yb и Lu: иттербий – 289.138 и 369.419 нм, лутеций – 291.139 и 302.054 нм.

Экстракционные испытания проводили в пробирках объемом 15 мл. Фазы контактировали в течение 5 мин. Реэкстракцию Lu и Yb из органической фазы проводили растворами 5 моль/л HNO_3 . Перед отбором реэкстракта на анализ пробы центрифугировали с целью полного расслоения водной и органической фаз. Затем определяли концентрации иттербия и лутеция в реэкстрактах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция РЗЭ из азотнокислых сред растворами фосфорорганических кислот может быть представлена в виде уравнения реакции



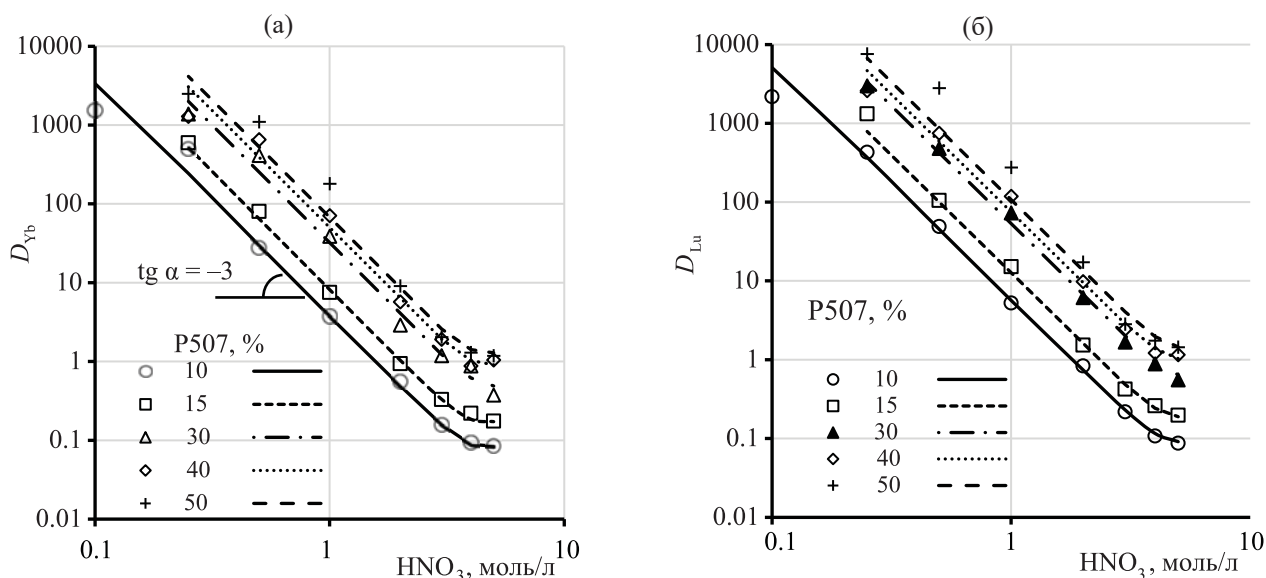
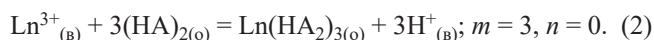


Рис. 1. Влияние равновесной концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при экстракции растворами P507 в изопаре-М. Исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л. Точки – эксперимент, линии – расчет.

где Ln^{3+} – катион РЗЭ, а HA – молекула фосфорорганической кислоты. Большинство авторов полагает, что экстрагент присутствует в органической фазе в виде димера $(\text{HA})_2$ [15], так как значения констант димеризации P507 и Суанех-272 весьма велико ($\lg K = 20$ и 4.2 соответственно [16])

При экстракции РЗЭ растворами P507 в диапазоне концентраций HNO_3 не выше 4 моль/л наблюдается линейная зависимость логарифмов коэффициентов распределения Yb и Lu от логарифма концентрации HNO_3 с тангенсом угла наклона, близким к -3 (рис. 1). Это позволяет использовать уравнение реакции:



Константа равновесия данной реакции

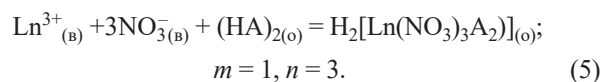
$$K_H = \frac{[\text{Ln}(\text{HA}_2)_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}][(\text{HA})_2]^3}. \quad (3)$$

В этом случае коэффициент распределения должен быть обратно пропорционален концентрации протона в кубе и прямо пропорционален концентрации димера экстрагента также в третьей степени:

$$D = K_H \frac{[(\text{HA}_2)]^3}{[\text{H}^+]^3}. \quad (4)$$

Отклонение от линейной зависимости (рис. 1) при концентрации 4 моль/л HNO_3 и выше может

быть связано с переходом к экстракции по сольватному (донорно-акцепторному) механизму, который наблюдается, например, при экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК из кислых сред [17, 18]. Предполагается, что в образовании сольвата принимает участие от 1 до 3 молекул экстрагента [19], однако, учитывая незначительность вклада данной реакции в общий механизм экстракции и отсутствие данных при более высоких концентрациях HNO_3 , значение m было принято равным 1, как и в работе [4].



Таким образом, отклонение от линейной зависимости коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации HNO_3 в логарифмических координатах в области ее высоких концентраций (свыше 3 моль/л) может быть описано с использованием константы равновесия

$$K_s = \frac{[\text{H}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{A}_2]]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{NO}_3^-]^3[(\text{HA})_2]}. \quad (6)$$

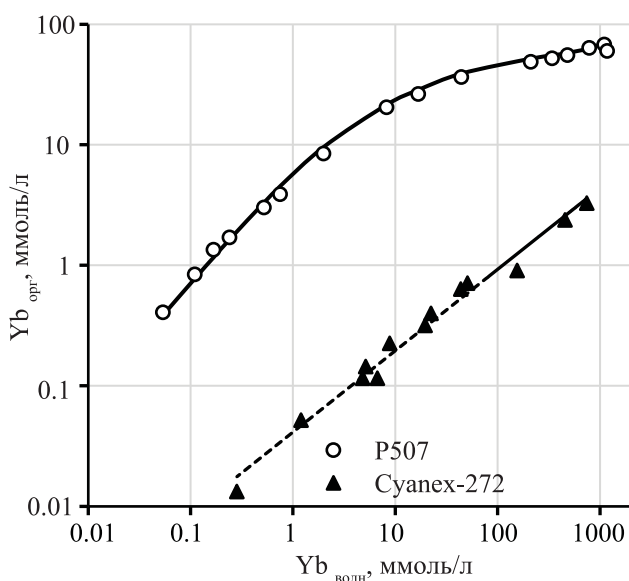
Высокие значения коэффициентов распределения иттербия и лютеция при экстракции растворами P507 в изопаре-М осложняют процесс реэкстракции РЗЭ, что приводит к необходимости использования растворов с высокой концентрацией HNO_3 на этой стадии процесса и затрудняет дальнейшее об-

Таблица 1. Значения констант равновесий реакций (2) (K_H) и (5) (K_S) для растворов P507 в легком и тяжелом разбавителях

Концентрация P507, %	Концентрация P507, моль/л	K_H P507 в изопаре-М		K_H P507 в Ф-3		K_S (не зависит от разбавителя)	
		Yb	Lu	Yb	Lu	Yb	Lu
5	0.15	2750	4100				
10	0.30	1214	1839	113	173	0.0028	0.0023
15	0.45	763	1147	112	170	0.0038	0.0032
20	0.60	550	850				
30	0.90	363	606	53	80	0.0042	0.0038
40	1.20	236	357	38	56	0.0070	0.0059
50	1.50	161	260	38	55	0.0083	0.0065
75	2.25	120	190				
100	3.00	84	136				

ращение с продуктами. Альтернативным вариантом может быть снижение концентрации P507, однако оно приводит к снижению производительности процесса, так как уменьшается насыщение экстрагента. При концентрации P507 15% (0.45 моль/л) максимальное насыщение экстракта иттербием стремится к 0.075 моль/л (рис. 2), что соответствует мольному соотношению РЗЭ : P507 = 1 : 6 в органической фазе и уравнению (2), а также косвенно подтверждает участие молекул димера P507 в образовании соединений с РЗЭ.

Известно, что использование тяжелых фторированных разбавителей, например, Ф3, также приводит к снижению коэффициентов распределения РЗЭ, поэтому представляло интерес исследование

**Рис. 2.** Изотермы экстракции Yb в 15%-ных растворах P507 и Суанех-272 в изопаре-М из 1 моль/л HNO_3 .

влияния данного разбавителя на экстракцию РЗЭ растворами P507. Характер зависимости коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации HNO_3 при экстракции Yb и Lu растворами P507 в Ф3 не зависит от природы разбавителя (рис. 3), однако влияние сольватного механизма начинает проявляться несколько раньше (начиная с 3 моль/л HNO_3), чем при экстракции растворами P507 в изопаре-М.

Зависимости коэффициентов распределения иттербия и лютеция от концентрации P507 в изопаре-М в логарифмических координатах (рис. 4) имеют линейный вид с тангенсом наклона, близким к 2, а не к 3, что может быть следствием повышения степени ассоциации молекул экстрагента при увеличении его концентрации. Это приводит к снижению значений констант экстракции РЗЭ с ростом концентрации P507 (табл. 1). Величины концентрационных констант равновесия уравнения (5) оказались одинаковыми для изопара-М и Ф3, причем для лютеция они оказались ниже, чем для иттербия.

Для учета данного эффекта, вызванного влиянием разбавителя, может быть использовано уравнение

$$\lg K = \lg K^0 + a \lg(C_{HA}^0), \quad (7)$$

где C_{HA} – концентрация P507, C_{HA}^0 – концентрация неразбавленного экстрагента, $\lg K^0$ – константа равновесия реакции (2) или (5) для неразбавленного P507. Похожие зависимости использованы в работе [14], где влияние концентрации P507 на логарифмы констант экстракции РЗЭ из хлоридных сред описывалось членом BC_{HA}^y .

На рис. 5 представлена линейная зависимость логарифмов констант равновесий (2) и (5) от логарифмов

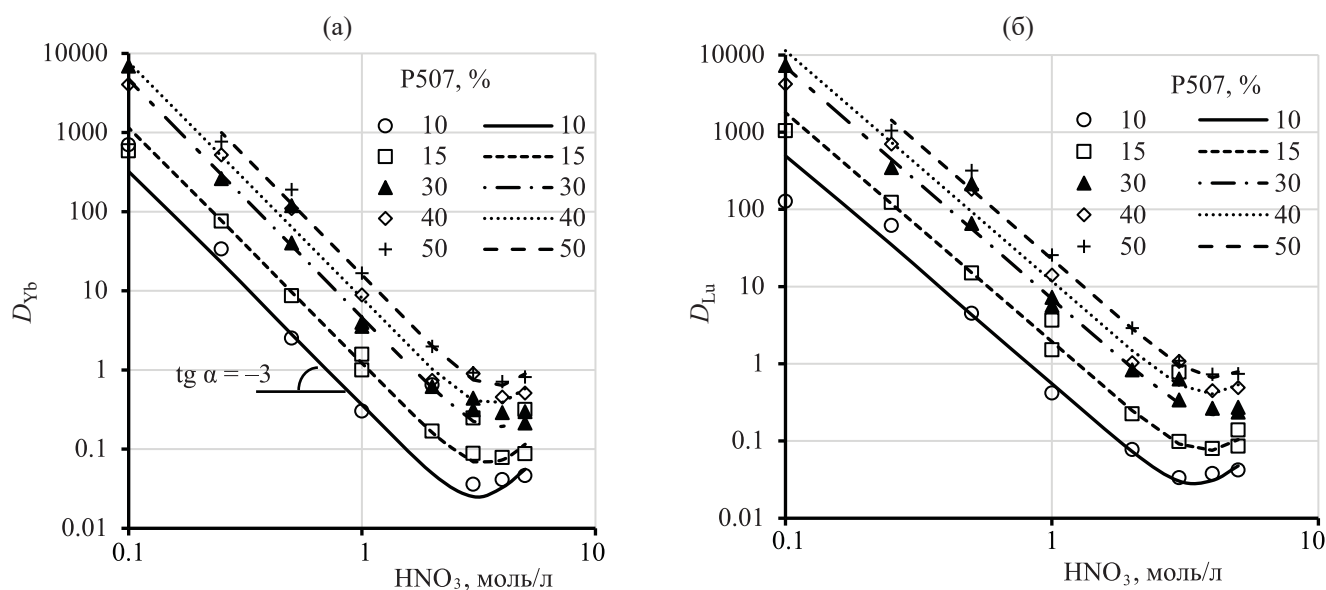


Рис. 3. Влияние равновесной концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при экстракции растворами P507 в Ф-3 (исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л).

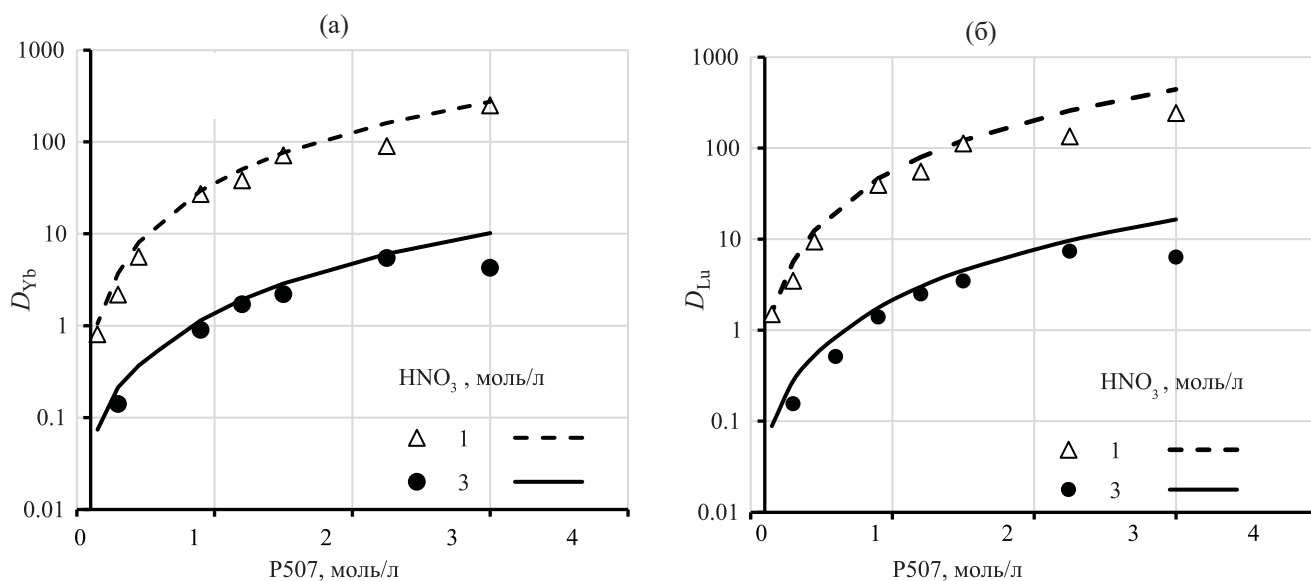


Рис. 4. Влияние концентрации P507 в изопаре М (0.15, 0.3, 0.45, 0.9, 1.2, 1.5, 2.25, 3 моль/л) на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при их экстракции из растворов HNO_3 различной концентрации (исходная концентрация РЗЭ 0.2 г/л).

рифта относительной концентрации P507. Рассчитанные методом наименьших квадратов значения угловых коэффициентов a и значений параметров $\lg K^0$ представлены в табл. 2. К сожалению, полученные значения $\lg K^0$ оказались различными для этих двух разбавителей, что не позволило сократить число используемых параметров.

Практически параллельный ход зависимостей коэффициентов распределения РЗЭ от concentra-

ции P507 и от концентрации HNO_3 свидетельствует о том, что значения коэффициентов разделения Yb и Lu будут несколько увеличиваться при понижении концентрации экстрагента, оставаясь в диапазоне 1.4–1.6 (коэффициенты разделения были получены как отношение экспериментально полученных коэффициентов распределения из растворов, содержащих Yb и Lu в различных соотношениях). При увеличении концентрации HNO_3 в водном растворе все большую роль начинает играть сольватный ме-

Таблица 2. Значения параметров уравнения (7) для Yb и Lu при их экстракции растворами P507 в изопар-М или Ф3

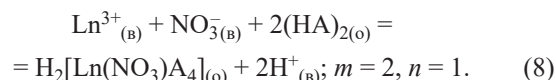
Уравнение реакции	Параметр	P507				Суапех-272	
		изопар-М		Ф3		изопар-М	
		Yb	Lu	Yb	Lu	Yb	Lu
(2)	$\lg K^0$	1.95	2.13	1.27	1.43	-1.22	-0.87
	a	-1.16	-1.14	-0.85	-0.88	1.26	1.23
(5)	$\lg K^0$	-1.93	-2.01	-1.93	-2.01	-3.3	-3.3
	a	0.630	0.627	0.630	0.627	-	-
(8)	$\lg K^0$					-1.82	-1.75
	a					-0.89	-0.90
(9)	$\lg K^0$					-1.8	-1.8
	a					-	-

ханизм экстракции РЗЭ, приводящий к снижению коэффициентов разделения.

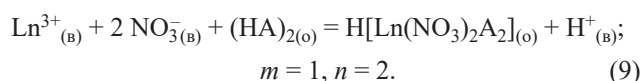
Известно, что использование бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Суапех-272) в качестве экстрагента вместо P507 приводит к снижению коэффициентов распределения РЗЭ примерно на 2 порядка при сохранении высоких значений коэффициентов разделения [20, 21], поэтому представляло интерес изучение закономерностей экстракции Yb и Lu растворами Суапех-272 в изопар-М.

В отличие от системы с P507, зависимости логарифмов коэффициентов распределения Yb и Lu от логарифма концентрации HNO_3 при концентрации менее 1 моль/л в данной системе имеют тангенс угла наклона около -2.5 (рис. 6), что приводит к не-

обходимости использования для описания экстракции РЗЭ в этой области не только уравнения (2), но и уравнения (8), которое получается из уравнения (1) при $m = 2$ и $n = 1$:



С повышением концентрации кислоты в водной фазе выше 3 моль/л при экстракции РЗЭ наблюдается возрастание коэффициентов распределения, которое может быть связано с постепенным переходом к сольватному механизму экстракции. При этом с повышением концентрации Суапех-272 угол наклона на восходящей части зависимости коэффициента распределения от концентрации HNO_3 снижается (рис. 6), что может быть описано с использованием уравнения (5) и уравнения (9), которое получается из уравнения (1) при $m = 1$ и $n = 2$:



Тангенс угла наклона зависимостей коэффициента распределения РЗЭ от концентрации Суапех-272 в изопар-М при концентрации 1 и 3 моль/л HNO_3 (рис. 7) близок к 1.6, что соответствует протеканию совокупности реакций (2), (5), (8) и (9).

Значения угловых коэффициентов a и значений параметров $\lg K^0$ уравнения (7) представлены в табл. 1. Из них следует, что значения параметров a уравнения (7) практически не отличаются для Yb и Lu, что показывает независимость коэффициентов разделения этих элементов от концентрации экстрагента. Значения констант равновесий (5) и (9) для Yb и Lu совпадают и практически не зависят от концентрации экстрагента, что подтверждает снижение коэффициентов разделения этих элементов при

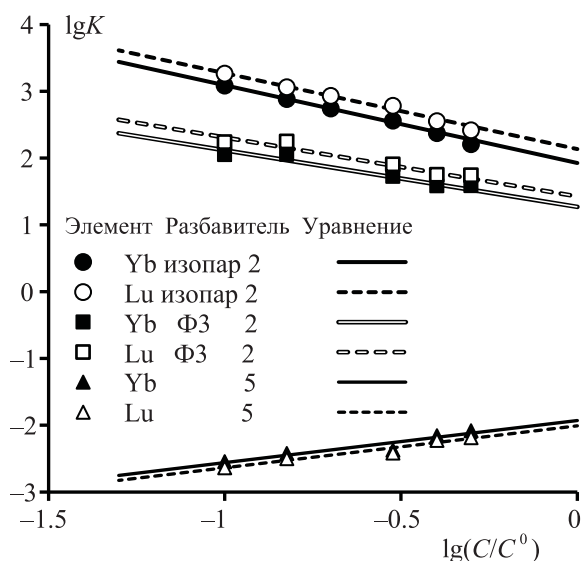


Рис. 5. Зависимость логарифмов констант экстракции Yb и Lu по уравнениям (2) и (5) от логарифма концентрации P507 в различных разбавителях.

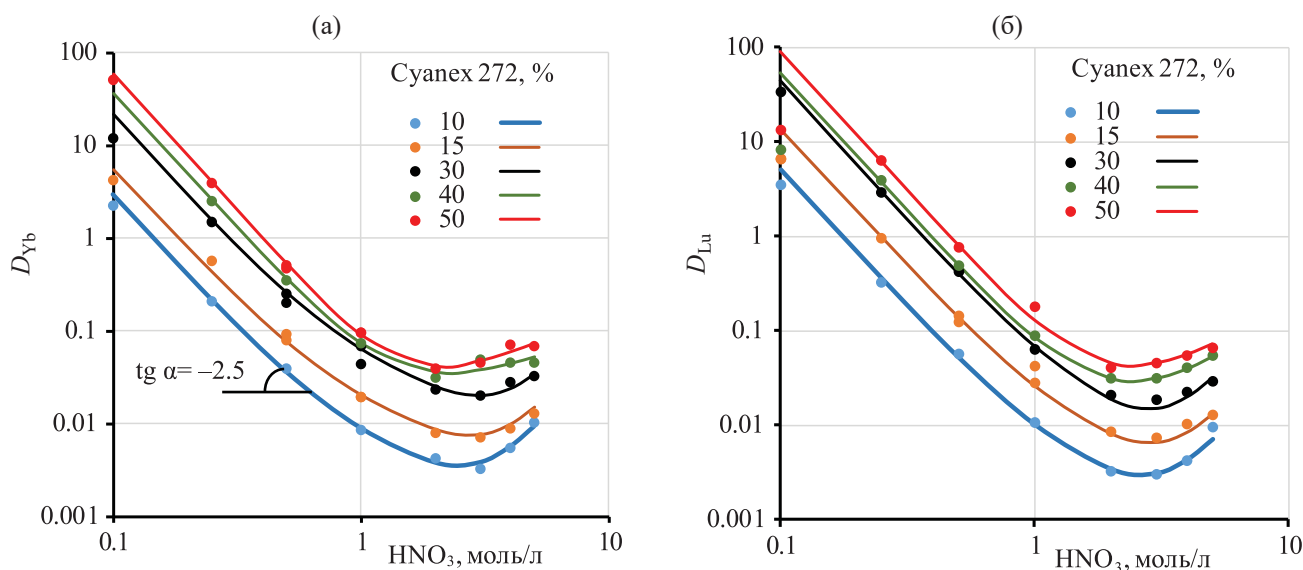


Рис. 6. Влияние концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при экстракции растворами Суанех-272 в изопаре-М (исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л. Точки – эксперимент, линии – расчет).

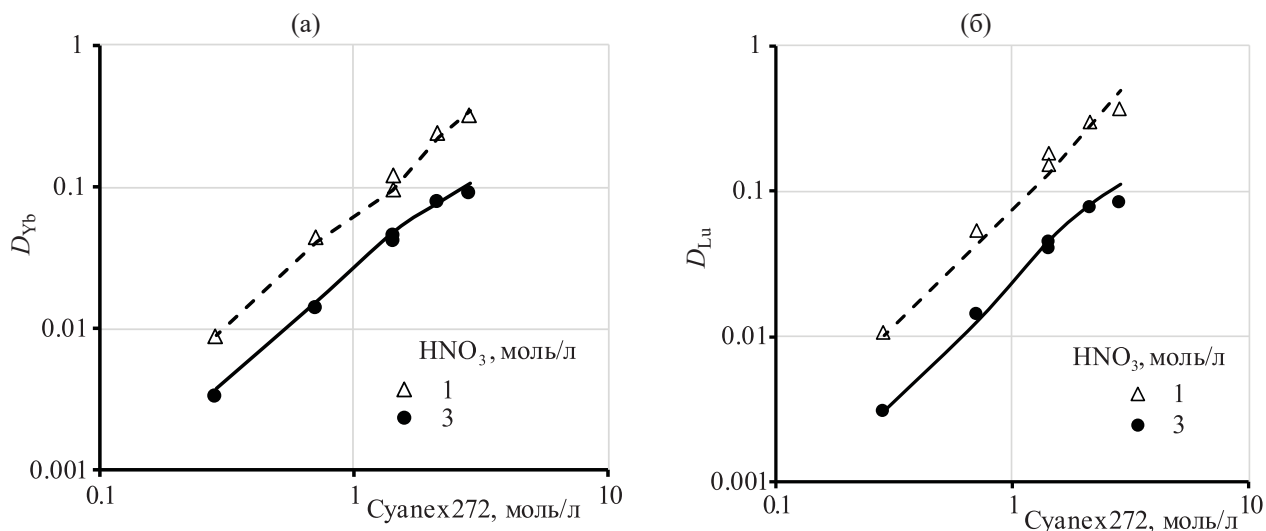


Рис. 7. Влияние концентрации Суанех-272 в изопаре-М на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при их экстракции из растворов HNO_3 различной концентрации (исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л).

концентрации выше 2 моль/л HNO_3 . При более низкой концентрации коэффициенты разделения пары Yb/Lu возрастают и достигают значений 1.4–1.6, что позволяет рассматривать данный экстрагент в качестве альтернативы P507. Вместе с тем, низкое насыщение Суанех-272 (рис. 2) обуславливает необходимость использования Суанех-272 лишь в смеси с другими экстрагентами.

Средняя погрешность расчета коэффициентов распределения по модели не превышает 7–8 отн%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы экстракционные системы для разделения лютеция и иттербия на основе кислых фосфорорганических экстрагентов P507 и Суанех-272 из азотнокислых растворов. В ходе экспериментов получены результаты как с использованием легкого разбавителя (изопар-М), так и тяжелого разбавителя ФЗ. Коэффициенты разделения лютеция и иттербия в исследованных экстракционных системах составляют 1.4–1.6. Полученные экспериментальные

данные по экстракции лютеция и иттербия с P507 использованы для построения математической модели, позволяющей предсказать поведение Yb и Lu в экстракционном каскаде. Испытаниям технологических режимов разделения лютеция и иттербия будет посвящена отдельная публикация.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев П.П., Загрядский В.А., Ерак Д.Ю., Курочкин А.В., Марковский Д.В., Михин О.В., Прошин М.А., Семенов А.Н., Хмызов Н.В., Чувилин Д.Ю., Яшин Ю.А. // Мед. физика. 2016. № 3. С. 54–59.
2. Pillai A.M., Knapp F.F., Jr. // Curr. Radiopharm. 2015. Vol. 8, N 2. P. 78–85.
3. Strosberg J., El-Haddad G., Wolin E. et al. // New England J. Med. 2017. Vol. 376, N 2. P. 125–135. <https://doi.org/1056/NEJMoa1607427>
4. Нуртдинов Р.Ф., Прошин М.А., Чувилин Д.Ю. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 150–154.
5. Тарасов В.А., Романов Е.Г., Кузнецов Р.А. // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2013. №4(5). С. 1084–1090.
6. Monroy-Guzman F., Jaime Salinas E. // Soc. Quím. México. 2015. Vol. 59, N 2. P. 143–150.
7. Косынкин В.Д., Молчанова Т.В., Жарова Е.В. // Атом. энергия. 2016. Т. 121, № 6. С. 346–350.
8. Jing Y., Chen J., Chen L., Su W. Liu Y., Li D. Extraction Behaviors of Heavy Rare Earths with Organophosphoric Extractants: The Contribution of Extractant Dimer Dissociation, Acid Ionization and Complexation. A Quantum Chemistry Study // The Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 121 (12). P. 2531–2543.
9. Quinn J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W., Lengekeek N.A. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 298–305.
10. Li K., Freiser H. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 4. P. 739–755. <https://doi.org/10.1080/07366298608917890>
11. Wang J., Xie M., Wang H., Xu Sh. // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 167. P. 39–47.
12. Khaironie M.T., Masturah M., Meor Y.M.S. // J. Kejuruteraan. 2015. Vol. 27. P. 57–62.
13. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. // Miner. Eng. 2014. Vol.56. P. 10–28.
14. Wang J., Chen G., Xu Sh., Yin Zh., Zhang Q. // J. Rare Earths. 2016. Vol. 37. P. 724–730.
15. Афонин М.А., Нечаев А.В., Сибилев А.С., Смирнов А.В. // Тр. Кольск. науч. центра РАН. Хим. науки. 2018. С. 215–219. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.215-219>
16. Fu X., Hu Zh., Liu Y., Golding J.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 1990. Vol. 8. P. 573–595.
17. Михайличенко А.И., Михлин, Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
18. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н. К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 494 с.
19. Черемисина О.В. // Зап. Горного ин-та. 2015. Т. 214. С. 40–50.
20. Saleh M.I., Bari Md.F., Saad B. // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 63. P. 75–84.
21. Swain B., Out E.O. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 83. P. 82–90.