

ВЛИЯНИЕ ТИПА РАЗБАВИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ N,N,N',N'-ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К Eu(III), Am(III) и Cm(III)

© 2023 г. В. Э. Шаров*, Г. В. Костикова

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.03.2023, после доработки 12.07.2023, принята к публикации 19.07.2023

Изучено влияние концентрации HNO_3 на экстракцию Eu(III) , Am(III) и Cm(III) N,N,N',N' -тетрабутилдигликольамидом в 5 различных разбавителях: нитробензоле, толуоле, хлороформе, 1,2-дихлорэтане и 1,1,2,2-тетрахлорэтане. Установлена зависимость коэффициентов распределения указанных металлов от природы разбавителя в следующем ряду соединений: нитробензол > *m*-трифторметилнитробензол > смесь *n*-додекана с деканолом-1 (объемное отношение 90 : 10) > четыреххлористый углерод > 1,2-дихлорэтан > бензол > 1,1,2,2-тетрахлорэтан > толуол > хлороформ. Найдены условия разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) . Предложено объяснение наблюдаемому повышению коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III) с ростом концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе.

Ключевые слова: экстракция, разбавители, N,N,N',N' -тетрабутилдигликольамид, европий, америций, кюрий.

DOI: 10.31857/S0033831123050039, **EDN:** XVLWКУ

ВВЕДЕНИЕ

Актиниды представляют собой наиболее долгоживущие компоненты отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В ходе водно-экстракционной переработки облученных тепловыделяющих сборок U, Pu и Np выделяют в индивидуальном виде и возвращают в ядерный топливный цикл [1]. Минорные актиниды, такие как Am и Cm, при этом остаются вместе с продуктами деления в рафинатах первого экстракционного цикла [2]. В настоящее время эти высокоактивные отходы (ВАО) подвергают остекловыванию и дальнейшему захоронению в устойчивых геологических формациях [3]. Время, за которое активность ВАО снижается до естественного фона, составляет около 10 тысяч лет [4]. Выделение из ОЯТ наиболее долгоживущих радионуклидов – актинидов – позволит снизить этот срок, а также уменьшить дозовые нагрузки на материалы долговременных хранилищ. Для дальней-

шей утилизации Am и Cm предложено дожигание их в высокопоточных реакторах с образованием коротко- и среднеживущих продуктов деления [5]. Реализация такой технологии обращения с ОЯТ требует разработки процессов выделения америция и кюрия из ВАО, отделения их от лантанидов и непосредственно разделения этих элементов. Близость химических свойств Am, Cm и Ln делает непригодным использование осадительных методов для достижения подобных целей [6]. Более того, традиционные экстрагенты, такие как три-*n*-бутилфосфат (ТВР), ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2ЕНРА) и три-*n*-октилфосфиноксид (ТОРО), не обладают достаточной селективностью для разделения этих элементов [7]. Использование диамидов малоновой и дигликолевой кислот более перспективно [8]. Некоторые из соединений, относящихся к этим классам, тестировались в динамическом режиме для совместного выделения An(III) и Ln(III) из реальных высокоактивных растворов [9–11].

К сожалению, несмотря на высокую селективность к трехзарядным катионам лантанидов и актинидов, дигликольамиды демонстрируют низкие коэффициенты разделения пары Am(III)/Cm(III) [12, 13].

Ранее нами была исследована зависимость экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) из азотнокислых растворов от природы разбавителя [14]. В качестве разбавителей были рассмотрены смесь додекан - деканол-1 (объемное отношение 90 : 10) (DD + Dec-1), бензол (PhH), *m*-трифторметилнитробензол (F-3) и хлороформ. Оказалось, что коэффициенты разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) в значительной степени зависят от природы разбавителя и концентрации кислоты в равновесной водной фазе. Более того, могут быть найдены условия, при которых возможно разделение указанных элементов. Вследствие всего вышесказанного нами было решено расширить ряд разбавителей, для которых были бы установлены зависимости экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) TBDGA от концентрации HNO₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез TBDGA проводили по методике, приведенной в работе [14]. В качестве разбавителей использовали толуол, нитробензол, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, хлороформ, *n*-додекан, деканол-1, бензол, *m*-трифторметилнитробензол квалификации ч. Остальные реактивы использовали квалификации х.ч. и о.с.ч. и не подвергали дополнительной очистке.

Опыты по изучению зависимостей коэффициентов распределения (*D*) Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в различных разбавителях проводили в делительных воронках объемом 10 мл. Вначале готовили растворы кислоты заданной концентрации, которую проверяли титрованием 0.1 М раствором NaOH с индикатором бромфеноловым синим. После ввода радиоактивной метки, представляющей собой азотнокислый раствор ¹⁵²⁻¹⁵⁴Eu, ²⁴¹Am или ²⁴⁴Cm, γ -метрически определяли активность исходной водной фазы.

Ранее нами было показано [14], что переход HNO₃ в экстракт (для используемых в работе концентраций TBDGA) незначительно, в пределах

3–5% (что составляет ошибку титриметрического определения концентрации кислоты), сказывается на концентрации кислоты в равновесной водной фазе. Поэтому далее мы считали концентрации HNO₃ в исходной и равновесной водной фазах равными и не проводили предварительного насыщения экстрагента кислотой.

Экстракцию проводили при соотношении объемов фаз, равном 1 : 1, комнатной температуре (22 ± 2°C) и интенсивном перемешивании. Время перемешивания, необходимое для установления равновесия, равное 3 мин, определяли на основании предварительного кинетического эксперимента. После расслаивания фаз в течение 10–15 мин в стеклянной делительной воронке органическую и водную фазу разделяли и измеряли их γ -счет.

Коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) рассчитывали на основании γ -метрического определения активностей равновесных органической и водной фаз (по 0.5 мл). Значение *D* определяли как отношение γ -активности равновесной органической фазы к γ -активности равновесной водной. Правильность измерений контролировали по сходимости материального баланса активности исходной водной и суммы равновесных водной и органической фаз.

Радиометрическое определение активности проб проводили при помощи γ,β,α -спектрометра-радиометра МКГБ–01 производства Scientific Technical Centre RADEK Ltd. на основе 51 × 51 мм NaI-детектора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были исследованы зависимости коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в толуоле (PhMe, рис. 1). В области концентраций HNO₃ от 0.5 до 2 М наблюдался рост экстрагируемости указанных металлов. При высоких концентрациях кислоты графики соответствующих зависимостей для Am(III) и Eu(III) выходили на плато, что, по-видимому, связано с конкурирующей экстракцией HNO₃. В области умеренных концентраций азотной кислоты в равновесной водной фазе (0.5–2.5 М) наблюдался характерный для дигликольамидов порядок экстрагируемости: Eu(III) > Am(III) > Cm(III).

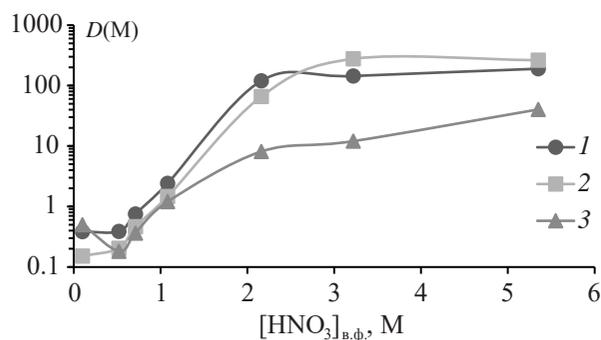


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в толуоле.

В конечных точках зависимостей значения D америция оказались несколько выше, чем D европия. Следует отметить, что в области низких концентраций кислоты в равновесной водной фазе экстрагируемость Cm(III) была выше экстрагируемости Am(III). Схожие данные были получены нами ранее для систем с бензолом [14]. Причиной такого поведения Am(III) и Cm(III) может служить различие в экстракции частично гидролизованных форм металлов (эксперименты проведены для ультрамалых количеств металлов при низкой концентрации кислоты) TBDGA в ароматических углеводородах. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [15]. Значения коэффициентов распределения Am(III) лежат между аналогичными значениями для Nd(III) и Sm(III) [15]. Следует отметить, что зависимости D Am(III) и Eu(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамидом (TODGA) в толуоле несколько отличаются от таковых для TBDGA [16].

Во всех точках полученных зависимостей были рассчитаны коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) (табл. 1). Близкие D Am(III) и Eu(III) не позволяют организовать процесс их разделения в данных условиях. В области высоких концентраций кислоты наблюдались достаточно большие значения β пары Am(III)/Cm(III). К сожалению, высокая степень извлечения этих двух металлов в экстракт не позволяет организовать процесс их разделения. Однако при низкой концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе были получены удовлетворительные коэффициенты разде-

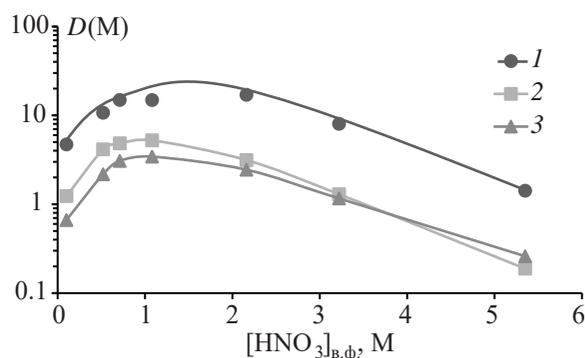


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.01 М TBDGA в нитробензоле.

ления пары Cm(III)/Am(III). Организация процесса разделения в данных условиях теоретически возможна, но с технологической точки зрения весьма сомнительна. Использование низких концентраций кислоты может привести к образованию осадков вследствие гидролиза тех или иных компонентов. В целом для систем с толуолом характерны те же закономерности, что и для систем с бензолом [14].

Высокая экстракционная способность TBDGA в нитробензоле (PhNO_2) по отношению к исследуемым металлам не позволила с удовлетворительной точностью оценить D при концентрации экстрагента в равновесной органической фазе, равной 0.1 М. Вследствие этого далее эксперименты проводили с 0.01 М раствором TBDGA в PhNO_2 . На графиках зависимостей коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе в области концентраций кислоты от 0.5 до 1 М наблюдались точки максимума для всех металлов (рис. 2). Этот эффект аналогичен тому, что наблюдался для систем с F-3 [14]. Его причиной может служить высокая конкурирующая экстракция азотной кислоты, приводящая к вытеснению металлов из экстракта. Следует отметить, что для TODGA в F-3 наблюдается тот же эффект [17]. Экстрагируемость Eu(III) во всем исследованном интервале концентраций кислоты выше, чем экстрагируемость Am(III). Коэффициенты распределения Am(III) на начальном участке зависимости несколько выше, чем Cm(III), однако при высокой концентрации HNO_3 наблюдается обратный порядок экстрагируемости. Для всех точек зависимостей были получены коэффициенты разделения пар

Таблица 1. Коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) при экстракции их 0.1 М TBDGA в PhMe и 0.01 М TBDGA в PhNO₂

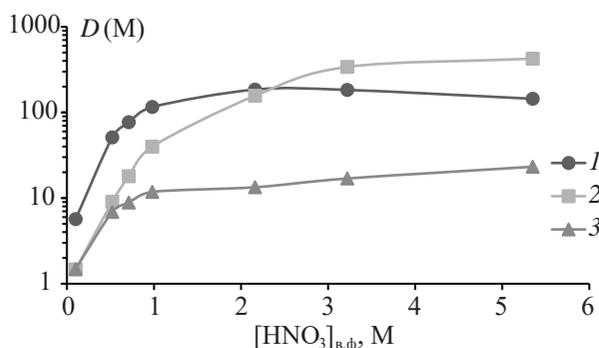
| [HNO ₃] _{в.ф.} , М | 0.1 М TBDGA – PhMe | | 0.01 М TBDGA – PhNO ₂ | |
|---|---|---|---|---|
| | $\beta_{\text{Eu/Am}}$ ($\beta_{\text{Am/Eu}}$) | $\beta_{\text{Am/Cm}}$ ($\beta_{\text{Cm/Am}}$) | $\beta_{\text{Eu/Am}}$ ($\beta_{\text{Am/Eu}}$) | $\beta_{\text{Am/Cm}}$ ($\beta_{\text{Cm/Am}}$) |
| 0.1 | 2.54 | (3.33) | 3.82 | 1.86 |
| 0.52 | 1.90 | 1.12 | 2.58 | 1.91 |
| 0.71 | 1.62 | 1.28 | 3.08 | 1.58 |
| 1.08 | 1.65 | 1.22 | 2.85 | 1.53 |
| 2.16 | 1.82 | 8.11 | 5.43 | 1.28 |
| 3.22 | (1.92) | 23.02 | 6.20 | 1.12 |
| 5.35 | (1.39) | 6.53 | 7.53 | (1.37) |

Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) (табл. 1). При концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе, равной 5 М, возможно организовать процесс разделения Eu(III) и Am(III). Близкие D Am(III) и Cm(III) делают невозможным их разделение в данных условиях.

Далее были изучены экстракционные системы с хлорсодержащими разбавителями. На рис. 3 представлены зависимости D Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в 1,2-дихлорэтане (DCE). Для исследуемых металлов наблюдалась высокая экстрагируемость уже на начальных участках зависимостей (при [HNO₃]_{в.ф.} = 0.5 М коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) были равны 51.2, 9.0 и 6.9 соответственно). В случае Eu(III) в области высоких концентраций кислоты график зависимости вышел на плато. Похожий эффект наблюдается при экстракции европия из перхлоратных сред, однако в этом случае в области

высоких концентраций HClO₄ происходит падение D [18]. На начальном участке наблюдалась схожая экстрагируемость Am(III) и Cm(III), однако затем коэффициенты распределения Am(III) увеличивались в большей степени, чем Cm(III). Вследствие этого при высокой концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе наблюдался следующий порядок экстрагируемости: Am(III) > Eu(III) > Cm(III). Интересно отметить, что для аналогичных систем с TODGA вид зависимостей несколько отличается [16]: при высоких концентрациях кислоты в равновесной водной фазе не наблюдается выхода графиков зависимостей на плато. Экстракционная способность в системах с TBDGA при этом выше, чем для систем с TODGA, что в целом характерно для дигликольамидов [19]. В области низких концентраций HNO₃ в равновесной водной фазе (от 0.1 до 1 М) наблюдались достаточно большие значения β пары Eu(III)/Am(III), а в области высоких (от 2 до 5 М) – пары Am(III)/Cm(III) (табл. 2). К сожалению, в данном случае коэффициент разделения является чисто математической величиной – организовать процесс разделения невозможно вследствие высокой экстракционной способности TBDGA в 1,2-дихлорэтане по отношению ко всем трем металлам.

1,2-Дихлорэтан обладает высокой летучестью, вследствие чего использование его как разбавителя в промышленном масштабе маловероятно. 1,1,2,2-Тетрахлорэтан (ТСЕ) менее летуч, поэтому было интересно исследовать экстракционные системы на его основе. На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в данном разбавителе. Для указанных металлов наблюдалось

**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в 1,2-дихлорэтане.

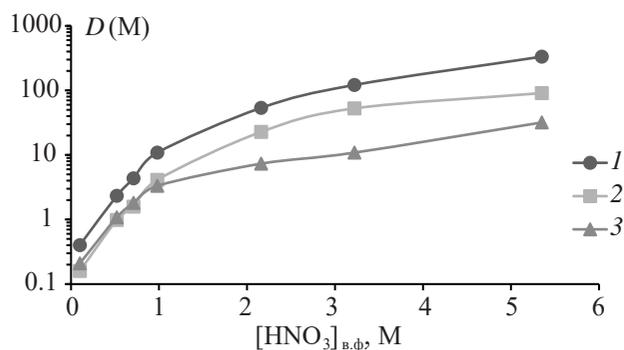


Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле.

увеличение D с ростом концентрации HNO_3 во всем исследованном интервале. Порядок экстрагируемости типичен для TBDGA: $\text{Eu(III)} > \text{Am(III)} > \text{Cm(III)}$. Для америция и европия при переходе от DCE к TCE значения коэффициентов распределения несколько снижаются, а для кюрия остаются приблизительно теми же. Во всем исследованном интервале концентраций HNO_3 в равновесной водной фазе значения $\beta_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$ были больше 2 (табл. 2). В области высоких концентраций кислоты наблюдались значительные величины коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III), но, к сожалению, в связи с высокими степенями извлечения металлов в экстракт процесс их разделения организовать нельзя.

Для экстракционных систем с хлороформом наблюдались наиболее низкие коэффициенты распределения исследуемых металлов. Значительная ($D > 2$) экстракция европия, америция и кюрия началась только при концентрации HNO_3 свыше 2 М. Этот факт не явился для нас неожиданностью, так как для TODGA также наблюдается значительное снижение экстракционной способности при использовании в качестве разбавителя CHCl_3 [20]. Графики зависимостей D Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в хлороформе в области низких и средних концентраций HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{в.ф.}}$ меньше либо равно 3 М) идут практически параллельно (рис. 5). Для высоких концентраций кислоты наблюдается несколько меньший рост коэффициента распределения кюрия по сравнению с европием и америцием. Как и в случае систем с TCE, графики зависимостей на плато не выходят. Для экстракционных процессов разделения близких

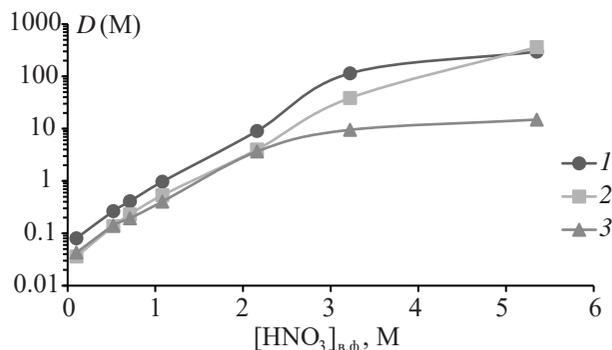


Рис. 5. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в хлороформе.

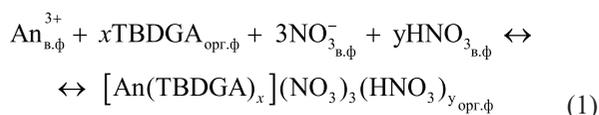
по свойствам элементов характерна общая закономерность: понижение экстрагируемости компонентов приводит к возрастанию селективности. Вследствие этого можно было бы ожидать значительные коэффициенты разделения пар Eu(III)/Am(III) или Am(III)/Cm(III) в системах с хлороформом. Однако расчет β (табл. 2) показал, что в области низких и средних концентраций HNO_3 селективность отсутствует. Только в области высоких концентраций кислоты наблюдаются высокие коэффициенты разделения пары Am(III)/Cm(III). К сожалению, как и в других аналогичных случаях, организовать процесс разделения америция и кюрия в указанных условиях не представляется возможным ввиду их высокой экстрагируемости.

В настоящей и опубликованной нами ранее [14] работах наблюдается интересная закономерность: в большинстве экстракционных систем (TBDGA в бензоле, толуоле, четыреххлористом углеводе, хлороформе, 1,2-дихлорэтаноле, 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, смеси *n*-додекана с деканолом-1) в области высоких концентраций HNO_3 в равновесной водной фазе для кюрия характерна значительно меньшая экстрагируемость, чем для америция, результатом чего являются высокие значения коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III). К сожалению, разделение указанных металлов в данных условиях организовать невозможно, поэтому с технологической точки зрения этот факт не вызывает интереса. С другой стороны, хорошая воспроизводимость результатов для разных разбавителей может свидетельствовать о едином для всех случаев механизме указанного явления. В работе [16] было отмечено, что увеличение концентрации азотной кислоты в равновесной

Таблица 2. Коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) при экстракции их 0.1 М TBDGA в DCE, TCE и CHCl₃

| [HNO ₃] _{в.ф.} , М | 0.1 М TBDGA–DCE | | 0.1 М TBDGA–TCE | | 0.1 М TBDGA–CHCl ₃ | |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | $\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$) | $\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$) | $\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$) | $\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$) | $\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$) | $\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$) |
| 0.1 | 3.88 | (1.02) | 2.52 | (1.32) | 2.23 | (1.19) |
| 0.52 | 5.66 | 1.31 | 2.36 | (1.10) | 1.94 | (1.03) |
| 0.71 | 4.28 | 2.03 | 2.74 | (1.14) | 1.79 | 1.19 |
| 1.08 | 2.90 | 3.37 | 2.64 | 1.24 | 1.82 | 1.33 |
| 2.16 | 1.18 | 11.7 | 2.36 | 3.11 | 2.26 | 1.09 |
| 3.22 | (1.85) | 20.1 | 2.31 | 4.84 | 2.96 | 4.07 |
| 5.35 | (2.94) | 18.3 | 3.66 | 2.85 | (1.22) | 24.4 |

водной фазе приводит к возрастанию коэффициентов разделения пары Eu(III)/Am(III) при экстракции их TODGA в хлороформе и толуоле. В качестве причины данного явления указывалось различие в константах комплексообразования соединений, в которых на один атом металла приходилось по одной и две молекулы HNO₃. Ранее нами было отмечено [14], что начало экстракции азотной кислоты TBDGA совпадает с резким увеличением перехода америция и кюрия в экстракт. Это может указывать на то, что HNO₃ участвует в образовании экстрагируемых соединений. С учетом вышесказанного, равновесия, устанавливающиеся в экстракционных системах, могут быть описаны следующим уравнением:



Значение y увеличивается от 0 для систем с малой концентрацией кислоты до 2 для систем с высокой [16]. Различие в экстракции Am(III) и Cm(III) при высокой концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе может быть, таким образом, объяснено различием в устойчивости экстрагируемых соединений, в которых присутствуют 0–2 молекулы кислоты, для двух этих металлов. На это также указывает меньшая устойчивость нитратных комплексов кюрия по сравнению с америцием [21]. Аналогичный эффект используется в технологии для разделения редкоземельных элементов при экстракции их ТВР из высококонцентрированных азотнокислых растворов [22].

Для рассмотренных нами экстракционных систем, характеризующихся наименьшим переходом азотной кислоты в экстракт (TBDGA в PhH, PhMe и CHCl₃), графики зависимостей коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе линеаризовались в координатах $\lg(D_M) - \lg([\text{NO}_3^-]_{\text{в.ф.}})$. В случае всех трех разбавителей для Eu(III) и Am(III) значения тангенсов углов наклона полученных прямых близки к 4, а для Cm(III) – к 3 (табл. 3). Это свидетельствует о том, что в состав экстрагируемого соединения для Eu(III) и Am(III) входит молекула HNO₃, чего не наблюдается для Cm(III). Таким образом, различие в составе экстрагируемых соединений Am(III) и Cm(III) подтверждает высказанное выше предположение о причине возрастания коэффициентов разделения этих элементов в области высоких концентраций азотной кислоты.

Далее, для установления влияния природы разбавителя на коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) при экстракции их TBDGA из азотнокислых растворов было проведено сравнение значений D для всех трех металлов при концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе, равной 1 М, и концентрации экстрагента в равновесной органической фазе, равной 0.01 М. Был рассмотрен следующий ряд разбавителей: PhH, PhMe, PhNO₂, F-3, CHCl₃, DCE, TCE, CCl₄, DD + Dec-1.

Перед обсуждением полученных результатов следует обозначить общие тенденции таких зависимостей для дигликолямидов. В работе [15] отмечено, что с повышением полярности разбавителя должно происходить уменьшение экстрагируемости металлов вследствие усиления сольватации ак-

тивных групп экстрагента. При экстракции Eu(III) TODGA из азотнокислых растворов D уменьшается в следующем ряду разбавителей [23]: n -гексан \sim нитробензол \sim октанол-1 \sim этилацетат $>$ диэтиловый эфир $>$ n -додекан $>$ 1,2-дихлорэтан $>$ бензол $>$ толуол $>$ четыреххлористый углерод $>$ хлороформ. Таким образом, отсутствует корреляция между полярностью разбавителя и экстракционной способностью систем на его основе. Для сходного по строению с TBDGA N,N,N',N'-тетрабутилмалонамида получено уменьшение экстрагируемости Sm(III) из азотнокислых растворов в следующем ряду [24]: n -октан $>$ n -гексан $>$ циклогексан $>$ толуол $>$ бензол \sim ксилол $>$ CCl₄ $>$ CHCl₃. Наблюдается следующая закономерность: наибольшая экстрагируемость Ln(III) характерна для систем с предельными углеводородами и нитробензолом, наименьшая – для систем с четыреххлористым углеродом, хлороформом и ароматическими углеводородами, содержащими алкильные заместители.

В качестве характеристики, определяющей полярность разбавителя, нами была выбрана его диэлектрическая проницаемость. Этот параметр уменьшается в следующем ряду [25]: PhNO₂ $>$ F-3 $>$ DCE $>$ TCE $>$ CHCl₃ $>$ DD + Dec-1 \sim CCl₄ \sim PhH \sim PhMe.

При экстракции исследуемых металлов TBDGA из азотнокислых растворов наблюдалось уменьшение коэффициентов распределения (соответствующие значения приведены в скобках) в следующих рядах:

Eu(III): PhNO₂ (16.26) $>$ F-3 (6.67) $>$ DD+Dec-1 (3.22) $>$ CCl₄ (0.45) $>$ DCE (0.32) $>$ PhH (0.17) $>$ TCE (0.03) $>$ PhMe (0.008) $>$ CHCl₃ (0.002);

Am(III): PhNO₂ (4.26) $>$ F-3 (2.35) $>$ CCl₄ (0.40) $>$ DCE (0.36) $>$ DD + Dec-1 (0.31) $>$ TCE (0.05) $>$ PhH (0.03) $>$ PhMe (0.002) $>$ CHCl₃ ($<$ 0.001);

Cm(III): PhNO₂ (3.42) $>$ F-3 (2.35) $>$ CCl₄ (0.23) \sim DCE (0.23) $>$ DD + Dec-1 (0.16) $>$ TCE (0.04) $>$ PhH ($<$ 0.001) \sim PhMe ($<$ 0.001) \sim CHCl₃ ($<$ 0.001).

Таким образом, для Am(III) и Cm(III) наблюдаются одинаковые зависимости D от природы разбавителя. В случае Eu(III) подобная зависимость несколько отличается от таковой для Am(III). Однако для всех трех металлов самая высокая экстрагируемость наблюдается для систем с ароматическими углеводородами, содержащими нитрогруппы.

Таблица 3. Значения тангенсов углов наклона и достоверности линейной аппроксимации зависимостей $\lg(D_M) - \lg([\text{NO}_3^-]_{\text{в.ф.}})$ при экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) из растворов азотной кислоты 0.1 М TBDGA в PhH, PhMe и CHCl₃, а также соотношение M : NO₃⁻ в экстрагируемых соединениях

| Разбавитель | M | tg α | R ² | M : NO ₃ ⁻ |
|-------------------|----|-------------|----------------|----------------------------------|
| PhMe | Eu | 4.1 | 0.9563 | 1 : 4 |
| | Am | 4.1 | 0.9659 | 1 : 4 |
| | Cm | 2.7 | 0.9986 | 1 : 3 |
| PhH | Eu | 4.3 | 0.9561 | 1 : 4 |
| | Am | 3.9 | 0.9471 | 1 : 4 |
| | Cm | 2.8 | 0.9930 | 1 : 3 |
| CHCl ₃ | Eu | 3.8 | 0.9665 | 1 : 4 |
| | Am | 4.1 | 0.9814 | 1 : 4 |
| | Cm | 2.7 | 0.9907 | 1 : 3 |

Причиной этого явления может быть дополнительная сольватация катиона металла молекулами разбавителя. Атомы кислорода нитрогрупп несут на себе частичный отрицательный заряд. При этом угол O–N–O хорошо подходит для хелатирования катиона металла. Подтверждением высказанного предположения может служить тот факт, что в системах с нитробензолом при экстракции Eu(III) [26] и Am(III) [27] TODGA из азотной кислоты соотношения металл : лиганд в экстрагируемых соединениях равны 1:2. При этом для указанных систем характерна наибольшая экстракционная способность. Еще одним доказательством может служить моно- и бидентатная координация сходного по строению с нитрогруппой нитрат-аниона в соединениях, образующихся при экстракции Eu(III) и Am(III) N,N'-диметил-N,N'-диоктилгексилэтоксималонамидом из нитратных растворов [28]. Некоторое уменьшение D металлов при переходе от PhNO₂ к F-3 может быть связано с уменьшением электронной плотности на атомах кислорода нитрогрупп за счет электроноакцепторного действия трифторметильного заместителя. Для четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана и смеси n -додекана с деканолом-1 (объемное отношение 90 : 10) сольватация катиона металла нехарактерна. Наличие такого эффекта можно предположить только для систем с DCE, на что указывает соотношение TODGA : Am(III) в экстрагируемом соединении, равное 2 : 1 [20]. Одна-

ко этот эффект должен быть выражен значительно слабее, чем для атомов кислорода нитрогрупп. Наименьшая экстракционная способность, характерная для систем с ароматическими углеводородами, не содержащими заместителей или содержащими алкильные заместители, а также с хлороформом, связана с сольватацией молекулами этих разбавителей активных групп экстрагента. В случае PhH и PhMe происходит донирование электронной плотности карбонильных атомов кислорода на сопряженную π -систему ароматического кольца, а хлороформ выступает донором водородной связи. При этом взаимодействие первого типа значительно слабее, чем второго, что объясняет понижение экстракционной способности TBDGA при переходе от систем с ароматическими углеводородами к системам с CHCl_3 . Таким образом, вероятнее всего на значения коэффициентов распределения металлов влияет не полярность разбавителя, а его способность сольватировать катион металла или активные группировки экстрагента. В первом случае будет наблюдаться увеличение экстракционной способности TBDGA, а во втором – ее уменьшение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в 5 различных разбавителях. Найдены условия разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III). Предложено объяснение наблюдаемому повышению коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III) с увеличением концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе. Выявлены закономерности во влиянии природы разбавителя на экстракционную способность TBDGA по отношению к Eu(III), Am(III) и Cm(III).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2023 год с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123050039 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor R.* Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Elsevier, 2015.
2. *Herbst R.S., Baron P., Nilsson M.* // Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment. Elsevier, 2011. P. 141–175.
3. *Birkholzer J., Houseworth J., Tsang C.-F.* // Annu. Rev. Environ. Res. 2012. Vol. 37. P. 79–106.
4. *Cohen B.L.* // CRC Handbook of Environmental Radiation. CRC, 2019. P. 269–304.
5. *Liu B., Han J., Liu F., Sheng J., Li Z.* // Prog. Nucl. Energ. 2020. Vol. 119. Article 103148.
6. *Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Y., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A.* // Prog. Nucl. Energy. 2019. Vol. 117. Article 103091.
7. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, N 23. P. 7229–7273.
8. *Evsyunina M.V., Matveev P.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021. Vol. 76, N 5. P. 287–315.
9. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Sep. Purif. Rev. 2011. Vol. 40, N 1. P. 43–76.
10. *Magnusson D., Christiansen B., Glatz J., Malmbeck R., Modolo G., Serrano-Purroy D., Sorel C.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27, N 1. P. 26–35.
11. *Modolo G., Asp H., Schreinemachers C., Vijgen H.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 6. P. 703–721.
12. *Chapron S., Marie C., Arrachart G., Miguiditchian M., Pellet-Rostaing S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 3. P. 236–248.
13. *Gujar R.B., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Verboom W.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 309, N 2. P. 819–825.
14. *Шаров В.Э., Костикова Г.В.* // Радиохимия. 2023. Т. 65, № 1. С. 47–53.
15. *Mowafy E.A., Aly H.F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24, N 5. P. 677–692.

16. Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T., Hill C., Cote G. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. Vol. 25, N 2. P. 187–204.
17. Елисеев И.И. Диамиды дикарбоновых кислот-экстрагенты и ионофоры для извлечения и определения радионуклидов: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: Радиеский ин-т им. В.Г. Хлопина, 2011. С. 8–10.
18. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A., Khvostikov V.A. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2019. Vol. 37, N 1. P. 65–80.
19. Chen Z., Yang X., Song L., Wang X., Xiao Q., Xu H., Feng Q., Ding S. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 513. Article 119928.
20. Panja S., Mohapatra P.K., Tripathi S.C., Gandhi P.M., Janardan P. // *J. Membr. Sci.* 2012. Vols. 403–404. P. 71–77.
21. Лебедев И.А., Пирожков С.В., Яковлев Г.Н. // *Радиохимия.* 1960. Т. 2, № 5. С. 549–558.
22. Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. // *Радиохимия.* 1970. Т. 12, № 2. С. 326–335.
23. Sasaki Y., Sugo Y., Tachimori S. // *Int. Conf. «Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the 21 Century» (Atalante 2000).* P. 6.
24. Sun G.-X., Cui Y., Zhang Z.-W., Xu R.-Q., Jiang R.-T., Sun S.-X. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2004. Vol. 69, N 8–9. P. 675–681.
25. Wohlfahrt C. *Pure Liquids: Data: Part 2 of Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures.* Springer, 1991. P. 5–228.
26. Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Parmar V.S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23, N 4. P. 463–479.
27. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33, N 7. P. 625–641.
28. Gannaz B., Antonio M.R., Chiarizia R., Hill C., Cote G. // *Dalton Trans.* 2006. N 38. P. 4553.

Influence of the Nature of the Diluent on the Extraction Capacity of N,N,N',N'-Tetrabutyl diglycolamide to Eu(III), Am(III) and Cm(III)

V. E. Sharov* and G. V. Kostikova

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Received March 31, 2023; revised July 12, 2023; accepted July 19, 2023

The influence of HNO₃ concentration on the extraction of Eu(III), Am(III) and Cm(III) by N,N,N',N'-tetrabutyl diglycolamide in 5 diluents (nitrobenzene, toluene, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane and chloroform) was studied. The dependence of the distribution ratios of the listed metals on the nature of the diluent was examined. The extraction of Eu(III), Am(III) and Cm(III) decreases in the following order: nitrobenzene > *m*-trifluoromethylnitrobenzene > mixture of *n*-dodecane and decanol-1 (90 : 10 vol/vol) > tetrachloromethane > 1,2-dichloroethane > benzene > 1,1,2,2-tetrachloromethane > toluene > chloroform. The conditions for the separation of Eu(III)/Am(III) and Am(III)/Cm(III) pairs were determined. The explanation of the observed increase of the Am(III)/Cm(III) separation factors with the increase of the nitric acid concentration in the equilibrium aqueous phase was suggested.

Keywords: extraction, diluents, N,N,N',N'-tetrabutyl diglycolamide, europium, americium, curium