

Extrakce Eu, Am, Ca a Sr roztoky dikarbollylkobaltitanu v nitrobenzenu za přítomnosti derivátů difosfinoxidů

P. Vaňura¹, E. Makrlík², P. Selucký³

¹ Vysoká škola chemicko technologická, Praha

² Zemědělská universita, Praha

³ ÚJV a.s., Řež

Pro přepracování vyhořelého jaderného paliva je převážně dnes převážně používán proces PUREX, tedy extrakce uranu a plutonia roztokem tributylfosfátu v organickém rozpouštědle. Pro snížení radiotoxicity zbylého kyselého roztoku jsou vyvíjeny metody, jejichž cílem je mimo jiné oddělení minoritních aktinoidů a případně také lanthanoidů. Dalším problémem je odstranění radioizotopů cesia a stroncia.

Extrakce trojmocných aktinoidů (a také lanthanoidů) je zkoumána delší dobu. Pro separaci minoritních aktinoidů byly vyvinuty procesy TRUEX¹ (extrakce oktyl-fenyl-*N,N*-diisobutylkarbamoylmethyl fosfin oxidem (CMPO), extrakce malonic diamidy obecného vzorce (RR'NCO)₂CHR'' (DIAMEX)² a pro současné oddělení Cs, Sr a aktinoidů extrakce směsí s dikarbollylkobaltitanem a polyethylenglykolem a CMPO (proces UNEX).^{3,4} Vedle CMPO je studována i extrakce difenyl-*N,N*-dibutylkarbamoylmethyl fosfin oxidem (DPDBCMPPO) a dalšími organickými sloučeninami fosforu.^{5,6}

Jednou ze slibných skupin extrakčních činidel se jeví substituované difosfáty obecného vzorce (R₁)₂P(O)R₂P(O) (R₁)₂, kde R₁ a R₂ představují alkyly nebo aryly viz Schéma 1.

Cílem této práce je shrnout data, týkající se extrakce Ca²⁺, Sr²⁺, Eu³⁺ a Am³⁺ v systému vodný roztok kyseliny – roztok kyselého formy dikarbollylkobaltitanu (H⁺B⁻) v nitrobenzenu za přítomnosti výše uvedených ligandů.

Experimentální část

Extrakce byla prováděna třepáním 1 ml vodné fáze, tvořené vodným roztokem HCl s přídatkem soli sledovaného radionuklidu ^{152,154}Eu, ²⁴¹Am, ⁴⁵Ca²⁺ a ⁸⁵Sr²⁺ s 1 ml roztoku kyselého formy dikarbollylkobaltitanu H⁺B⁻ v nitrobenzenu za přítomnosti různých koncentrací výše uvedených ligandů. Koncentrace HCl ve vodné fázi a koncentrace H⁺B⁻ v nitrobenzenu byly voleny tak, aby se hodnoty rozdělovacích poměrů příslušného radionuklidu pohybovaly v rozmezí 10⁻³ < D < 10³. Vodná a organická fáze byly třepány 3 hod při teplotě 25 °C a poté odseparovány odstředěním. Hodnota rozdělovacího poměru byla dána poměrem aktivity organické a vodné fáze.

Výsledky a diskuse

Byly měřeny závislosti hodnoty rozdělovacího poměru kovů na koncentraci ligandu c(L) při konstantní kyselosti vodné c(HCl) i organické fáze c(HB). Některé ze závislostí jsou pro ilustraci uvedeny na Obr. 1 – 4, spolu s teoretickými křivkami, vypočtenými z konstant, uvedených v Tab 3. Z obrázků je zřejmé, že tyto závislosti mohou tvořit pro extrakci v systémech s dikarbollylkobaltitanem typická maxima, v některých případech ale byla získána stoupající závislost nebo bylo dokonce nalezeno minimum pro c(L) = c(HB). Hodnoty rozdělovacích poměrů ligandu K_D mezi vodou a nitrobenzen byly změřeny metodou koncentračně závislého rozdělení. Extrakční výměnné konstanty Ca²⁺, Sr²⁺, Eu³⁺ a Am³⁺, K_{2H}^{Sr²⁺} = 5, K_{2H}^{Ca²⁺} = 1.4, K_{3H}^{Eu³⁺} = 27 a K_{3H}^{Am³⁺} = 33 byly převzaty z našich dřívějších prací.⁷⁻⁹

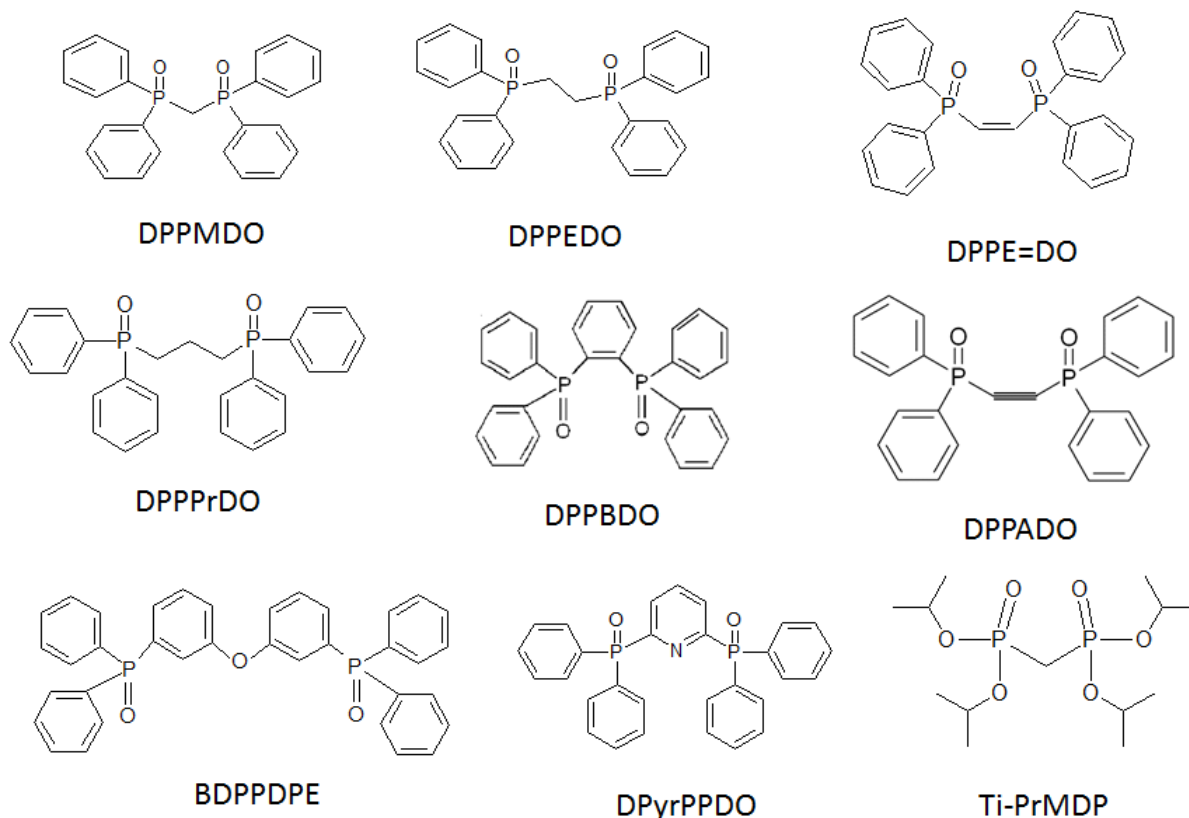


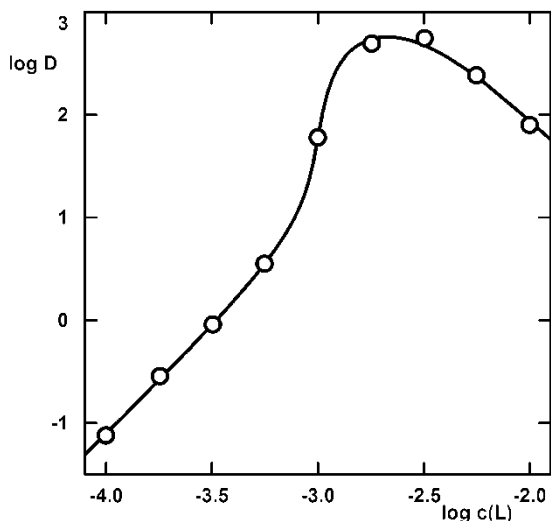
Schéma 1 Strukturní vzorce studovaných ligandů

Tab. 1 udává hodnoty synergických faktorů (ve vztahu k extrakci roztokem dikarbollylkobaltitanu v nitrobenzenu bez přítomnosti difosfátu) a separačních faktorů $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ pro extrakci ^{241}Am a $^{152,154}\text{Eu}$, Tab. 2 udává stejné hodnoty pro ^{45}Ca a ^{85}Sr .

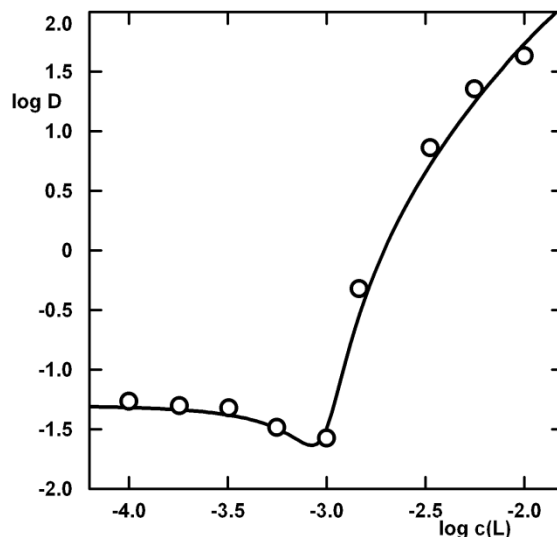
Z tabulek je zřejmé, že největší hodnoty synergických faktorů jsou dosahovány při extrakci pomocí bis(difenylofosfino)methan dioxidu (DPPMDO), což je patrně způsobeno tím, že nejlépe vyhovuje ze sterického hlediska. DPPMDO vyhovuje také z hlediska separace Am/Eu, protože hodnota rozdělovacího poměru Am^{3+} je více než desetkrát vyšší, než pro Eu^{3+} . V případě ostatních testovaných ligandů jsou rozdíly hodnot $D(\text{Eu})$ a $D(\text{Am})$ nevýznamné a synergické faktory jsou nižší.

Ca^{2+} a zejména Sr^{2+} se těmito činidly extrahují výrazně méně, než Eu^{3+} a Am^{3+} . Z hlediska separace Ca/Sr vykazuje větší rozdíly mezi $D(\text{Ca})$ a $D(\text{Sr})$ několik testovaných ligandů, největší hodnota $\log \alpha(\text{Ca}/\text{Sr}) = 2.83$ byla zjištěna pro 1,2-bis(difenylofosfino)benzen dioxid (DPPBDO). Za zmínku stojí skutečnost, že 2,6-(difenylofosfino)pyridium dioxid (DPyrPPDO) extrahuje jako jediný z testovaných ligandů stroncium více, než vápník. Třeba uvést, že ligandy, které mají jako můstek namísto methyly ethyl, ethylen nebo benzen vykazují pro Eu^{3+} a Am^{3+} téměř stejné extrakční vlastnosti, což může být opět dáno sterickou podobností. Mnohem hůře extrahuje ale nejen DPPPrDO, ale i DPPADO, který se liší od DPPEDO a DPPE=DO pouze tím, že namísto jednoduché a dvojně vazby je v molekule vazba trojná. Příčinou může být změna elektronegativity vazebných atomů fosforu a kyslíku.

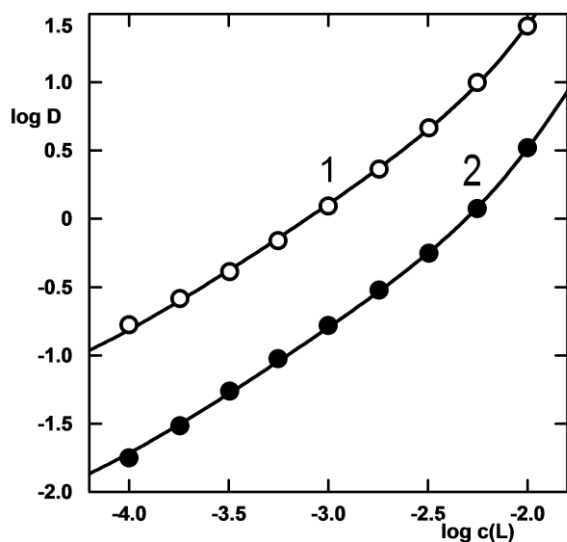
Extrakci Ca^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{3+} a Am^{3+} v systému voda – nitrobenzene - dikarbollylkobaltitan – ligand lze popsat rovnicemi



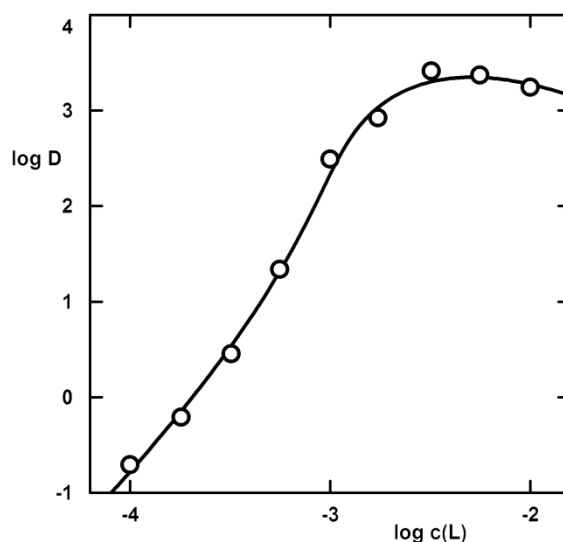
Obr. 1 Závislost $\log D$ na $\log c(L)$, ($L =$ DPPMDO), pro systém voda – HCl– Eu^{3+} (mikromnožství)–nitrobenzen–DPPMDO– H^+B^- ; $c(\text{HCl}) = 0.50 \text{ mol/L}$, $c_B = 0.001 \text{ mol/L}$.



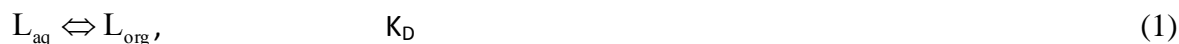
Obr. 2 Závislost $\log D$ na $\log c(L)$, $L =$ DPPBDO, pro systém voda – HCl– Sr^{2+} (mikromnožství)–nitrobenzen–DPPBDO– H^+B^- ; $c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c_B = 0.001 \text{ mol/L}$.



Obr. 3 Závislost $\log D$ na $\log c(L)$, $L =$ DPPADO, pro systém voda – HCl– Am^{3+} (mikromnožství)–nitrobenzen–DPPADO– H^+B^- **1** $c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c_B = 0.001 \text{ mol/L}$; **2** $c(\text{HCl}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $c_B = 0.001 \text{ mol/L}$.



Obr. 4 Závislost $\log D$ na $\log c(L)$, $L =$ DPPMDO, pro systém voda – HCl– Ca^{2+} (mikromnožství)–nitrobenzene – DPPMDO – H^+B^- ; $c(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $c_B = 0.001 \text{ mol/L}$.



Hodnota rozdělovací konstanty ligandu mezi vodou a nitrobenzenem byla stanovena metodou koncentračně závislého rozdělení. Na základě rovnic (1) – (5) ve spojení s látkovými bilancemi složek a podmínkou elektroneutality obou fází byl sestaven blok UBBE jako součást obecného minimalizačního programu LETAGROP⁷ ve verzi LGTW.

Tab. 1 Hodnoty synergických koeficientů a separačních faktorů pro extrakci Am a Eu substituovanými difosfinoxidy.

Ligand	c(HCl)	c(HB)	log S(Eu)	log S(Am)	log α(Am/Eu)
DPPMDO	0.5	0.001	9.41	10.67	1.18
DPPEDO	0.1	0.001	6.52	6.53	0.11
DPPE=DO	0.05	0.00018	7.17	6.97	-0.25
DPPADO	0.01	0.001	2.82	2.87	0.23
DPPBDO	0.05	0.001	7.09	6.98	0.00
DPPPrDO	0.02	0.001	1.52	1.54	0.10
BDPPDPE	0.01	0.001	2.27	1.85	-0.33
Ti-PrMDP	0.1	0.001	4.97	5.06	0.20
DPPFDO	0.01	0.001	2.03		

DPPMDO = bis(difenylfosfino)methan dioxid, DPPEDO = bis(difenylfosfino)ethan dioxid, DPPE=DO = (1,2-difenylfosfino) ethylen dioxid, DPPADO = bis(difenylfosfino)acetylen dioxidu, DPPPrDO = 1,3-bis(difenylfosfino)propan dioxid, DPPBDO = 1,2-bis(difenylfosfino)benzen dioxid, BDPPDPE = 2,2'-bis(difenylfosforyl)difenyl ether, Ti-PrMDP = tetraisopropyl methylen difosfonátů, DPPFDO = bis(diphenylphosphino)ferrocene dioxide.

Tab. 2 Hodnoty synergických koeficientů a separačních faktorů pro extrakci Ca²⁺ a Sr²⁺ substituovanými difosfinoxidy.

Ligand	c(HCl)	c(HB)	log S(Sr)	log S(Ca)	log α (Ca/Sr)
DPPMDO	0.05	0.001	5.30	6.65	1.23
DPPEDO	0.01	0.001	1.48	4.12	2.75
DPPE=DO	0.003	0.00018	1.56	3.82	1.77
Ti-PrMDP	0.01	0.001	2.44	4.28	1.56
DPPADO	0.01	0.001	0.01	1.65	1.10
DPPBDO	0.01	0.001	3.06	5.84	2.83
DPPPrDO	0.002	0.001	0.00	1.38	1.88
BDPPDPE	0.02	0.001		1.45	
DPyrPPDO	0.01	0.001	3.89	3.46	-0.964

DPyrPPDO = 2,6-(difenylfosfino)pyridium dioxid; význam ostatních zkratk viz legenda k Tab. 1.

Hodnoty konstant $\beta(HL_{n,org}^+)$ a $\beta(ML_{n,org}^{3+})$ byly spočteny metodou nejmenších čtverců ze závislosti logaritmu rozdělovacího poměru kovů D na koncentraci ligandu c_L . Minimalizován byl rozdíl naměřených a vypočtených hodnot rozdělovacího poměru příslušného radionuklidu, tedy $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$, $^{241}\text{Am}^{3+}$, $^{45}\text{Ca}^{2+}$ a $^{85}\text{Sr}^{2+}$. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 3.

Tab. 3 Hodnoty rovnovážných konstant v systému vodný roztok HCl – M^{n+} - roztok kyselá formy dikarbollykobaltitanu v nitrobenzenu

Konstanta	DPPMDO	DPPE=DO	DPPEDO	T(iPr) ₂ MDP	DPPBDO	DPPPDO	DPPADO	DPPDPE	DPPPy ₂ DO
$\log K_D$	2.01	3.20	1.65	0.75	3.3	2.38	1.31	3.2	2.38
$\log \beta(HL_{org}^+)$	6.56	5.06	4.88	4.82	5.11	3.27	0.60	3.7	9.45
$\log \beta(HL_{2,org}^+)$	9.48	7.89	7.33	7.32	7.33	5.06	-		11.99
$\log \beta(EuL_{org}^{3+})$	-	-	-			5.79	4.46	5.71	
$\log \beta(EuL_{2,org}^{3+})$	17.76	15.42	14.32	14.08	14.93	-	6.17	9.01	
$\log \beta(EuL_{3,org}^{3+})$	24.59	19.74	-	19.34		11.3	8.65	12.38	35.80
$\log \beta(EuL_{4,org}^{3+})$	30.07	26.18	24.6	23.06	25.62	-	-	15.67	39.56
$\log \beta(AmL_{org}^{3+})$		-	-		7.65	5.69	4.58		
$\log \beta(AmL_{2,org}^{3+})$	17.73	15.1	14.14	13.70	10.44	-	6.06		
$\log \beta(AmL_{3,org}^{3+})$	24.72	20.15	-	18.97		11.25	8.66		
$\log \beta(AmL_{4,org}^{3+})$	31.06	25.93	24.55	22.87	24.34	-	-		
$\log \beta(CaL_{org}^{2+})$					5.46				
$\log \beta(CaL_{2,org}^{2+})$	17.61	12.32	12.34		10.35				21.99
$\log \beta(CaL_{3,org}^{2+})$	23.02	17.24	17.03		23.95				26.36
$\log \beta(CaL_{4,org}^{2+})$	24.97	-	-		30.83				-
$\log \beta(SrL_{org}^{2+})$					5.41				
$\log \beta(SrL_{2,org}^{2+})$	16.05	10.11	10.29			2.74			21.51
$\log \beta(SrL_{3,org}^{2+})$	21.42	15.15	14.12		11.91	5.14			25.53
$\log \beta(SrL_{4,org}^{2+})$	23.99	-	-		18.08	7.43			27.78

Z tabulky je zřejmé, že ion H^+ , přítomný v organické fázi, může být solvatován jednou nebo dvěma molekulami ligandu za vzniku částic HL^+ a HL_2^+ , zatím co kovový ion je solvatován jednou až čtyřmi molekulami ligandu za vzniku iontů $ML_{n,org}^{3+}$ resp. $ML_{n,org}^{2+}$. Ačkoliv možnost tvorby částic se čtyřmi molekulami ligandu se může zdát nepravděpodobná, třeba upozornit, že právě takovéto částice se podařilo získat ve formě krystalů s komplexu 1:4 trifluoromethansulfonátovým aniontem.¹⁰

Závěr

Bylo zjištěno, že deriváty difosfinoxidů mají velmi silný synergický účinek na extrakci Ca^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{3+} a Am^{3+} v systému vodný roztok anorganické kyseliny – roztok kyselého formu dikarbollylkobaltitanu v nitrobenzenu. Nejvyšší hodnoty synergických faktorů byly zjištěny pro systémy s bis(difenylfosfino)methan dioxidem. Toto činidlo vzkazuje rovněž největší hodnotu separačních faktorů pro separaci Am^{3+} a Eu^{3+} , $\log \alpha(\text{Am}/\text{Eu})$. Dvojmocné kationty alkalických zemin Ca^{2+} a Sr^{2+} se extrahují méně, než lanthanoidy a aktinoidy, přičemž ve všech sledovaných systémech, s výjimkou DPyrPPDO se vápník extrahuje lépe, než stroncium. Ačkoliv i zde je neúčinnějším extrakčním činidlem DPPMDO, z hlediska vzájemné separace Ca/Sr jsou účinnější DPPEDO a DPPBDO.

1. Schulz W. W., Horwitz E. P., Separation Science and Technology, 23 (1988) 1191-1210 Truex
2. Cuillerdier C., Musikas C., Hoel P., Nigond L., Vitart X., Separ. Sci. Technol. 26 (1991) 1229-1244. Diamex
3. Romanovskiy V. N., Smirnov I.V., Babain V. A., Todd T. A., Herbst R. S., Law J. D., Brewer K. N., Solvent Extr. Ion Exch. 19 (2001) 1-21.
4. Law J. D., Herbst R. S., Todd T. A., Romanovskiy V. N., Babain V. A., Esimantovskiy V. M., Smirnov I. V., Zaitsev B. N., Solvent Extr. Ion Exch. 19, (2001) 23-36.
5. Pai S. A., Lohithakshan K. V., Mithapara, P. D., Aggarwal, S. K., J. Radioanal. Nucl. Chem. 245 (2000) 623-628.
6. Babain V. A., Smirnov I.V., Shadrin A. Yu, Torgov V. G., Shu'Iman R. S., Us T. V., Podoinitsyn S. V., J. Nucl. Sci. Technol. Supp. 3, 306-308 (2002)
7. Vaňura P., Rais J., Selucký P., Kyrš M., Collect. Czech. Chem. Commun. 44 (1979) 157-166.
8. Vaňura P., Makrlík E., Rais J., Kyrš M., Collect. Czech. Chem. Commun. 47 (1982) 1444-1464.
9. Makrlík E., Vaňura P., Collect. Czech. Chem. Commun. 51 (1986) 498-515.
10. Jin Qiong-Hua, Wu Jie-Qiang, Zhang Yuan-Yuan, Zhang Cun-Lin, Zeitschr. Kristallogr. - New Crystal Structures, 224 (2009) 428-432.

Extraction of Eu, Am, Ca a Sr by the nitrobenzene solution of dicarbollylcobaltate in nitrobenzene in the presence of diphosphinioxides

P. Vaňura¹, E. Makrlík², P. Selucký³

¹ Institute of Chemical Technology Prague, Praha

² Czech University of Life Sciences Prague, Praha

³ ÚJV a.s., Řež

Extraction of microamounts of Eu^{3+} , Am^{3+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} by a nitrobenzene solution of hydrogen dicarbollylcobaltate (H^+B^-) in the presence of substituted bis-diphenylphosphino oxides dioxides has been investigated and discussed. It has been found, that diphenylphosphino dioxides can be used for the extraction of the above metal. The most efficient extraction reagent is bis(diphenylphosphino)methane dioxide. The stability constants of some species formed in the organic phase has been calculated.