

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Утверждаю
Зав. кафедрой ХТРЭ
_____ А.Н. Дьяченко

В.А. Карелин

**ЭКСТРАКЦИЯ УРАНИЛ-СУЛЬФАТА
ТРИОКТИЛАМИНОМ**

Описание лабораторной работы
для лабораторного практикума по основам ядерной физике,
радиохимии и дозиметрии для студентов физико-технического
института

Томск 2013

Утверждено ОМС
« ___ » _____ 2013 г.

УДК 543.52:546.791

Карелин В.А. Экстракция уранил-сульфата триоктиламином. Методические указания к лабораторной работе. Томск, ТПУ, 2012. – 24 с.

Рассматриваемая работа предназначена для студентов специальности 240601 (250900) «Химическая технология материалов современной энергетики» при прохождении лабораторного практикума по курсу "Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии". Цель работы – познакомить студентов с методами выделения урана триоктиламином из серноокислых растворов.

Рецензент
Редактор

Подписано к печати
Формат бумаги 60×84/16
Тираж 45 экз.
Отпечатано

Заказ _____
Объем 0,22 п.л.

Содержание

	Введение	4
1	Строение аминов и причины их основности	5
2	Экстракция U^{4+} три-н-октиламином (ТОА)	10
3	Применение экстракции аминами	11
4	Извлечение урана из сернокислых растворов алкиламинами	14
5	Оборудование и реактивы	17
6	Последовательность выполнения работы	17
7	Безопасность труда	21
	Литература	22

Введение

В гидрометаллургических технологиях и в аналитической прак-тике большинства редких, рассеянных и радиоактивных элементов (в том числе урана, плутония и других актиноидов) широко применяются процессы экстракции органическими основаниями, главным образом аминами и их солями. Для этой цели используют алифатические первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания (ЧАО). Высокие экстракционные свойства алифатических и ароматических аминов с высоким молекулярным весом позволяют во многих случаях применять их без высаливателей. Другое их преимущество – высокая устойчивость к радиационному воздействию, что позволяет использовать этот класс экстрагентов для переработки облученных материалов и ядерного топлива.

Металлы экстрагируются аминами, как правило, в форме анионных комплексов, в которых металл служит центральным атомом комплексного аниона, а амин в аммонийной форме выполняет роль катиона. Поскольку все металлы, за исключением металлов I и II главных подгрупп, образуют анионные комплексы, то очевидным является значение этого класса экстрагентов для выделения и разделения многих редких и рассеянных металлов.

В настоящее время наиболее изучена экстракция металлов из серноокислых, солянокислых и азотнокислых сред. Подробно изучена экстракция аминами и их солями анионных комплексов тория, урана, плутония, платиновых металлов и минеральных кислот. Следует отметить, что исторически впервые высокомолекулярные амины применялись для экстракции минеральных и органических кислот. Было установлено, что сильные кислоты экстрагируются лучше, чем слабые, и могут быть выделены из смесей со слабыми кислотами. Определено, что третичные амины более эффективны, чем вторичные и первичные.

Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями описывается как обмен на жидких анионитах. Поскольку из водной фазы в органическую элемент может переходить лишь в том случае, когда он находится в анионной форме (простым или комплексным анионом), то распределение в таких системах проводят, как правило, в присутствии кислот, с анионами которых металлы образуют анионные комплексные соединения. По этим причинам аминная экстракция успешно конкурирует с анионным обменом.

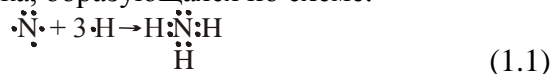
Для повышения эффективности экстракции аминами и их солями применяют разбавители (бензол, хлороформ, CCl_4 и др.).

1. Строение аминов и причины их основности

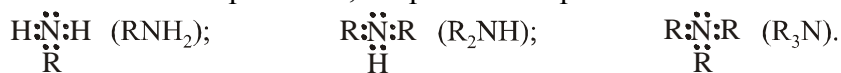
Прежде чем изучать характеристики самих аминов и закономерности экстракционных процессов с их участием, необходимо рассмотреть их строение и причины основности аминов.

Причиной основности аминов и их экстракционной способности является наличие неподеленной пары электронов во внешней оболочке атома азота, имеющей электронное строение:

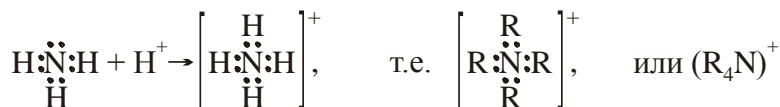
$\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$. Атом азота может участвовать в образовании трех валентных связей (неспаренные электроны) и одной координационной (донорно-акцепторной) связи с участием неподеленной пары электронов. Простейшим его соединением является молекула аммиака, образующаяся по схеме:



Замещение одного, двух или трех атомов водорода на один, два или три алкильных радикала приводит к образованию соответственно первичных, вторичных и третичных аминов:



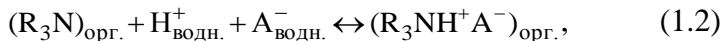
По аналогии с ионом аммония происходит образование катиона четвертичного аммониевого основания (ЧАО):



При этом атом азота становится положительно заряженным. Здесь неподеленная пара электронов атомов азота (донора) занимает вакансию в незаполненной орбитали органического радикала.

Согласно теории кислот и оснований Льюиса основаниями являются вещества, способные отдавать неподеленную пару электронов, т.е. являющиеся донорами электронов. Чем легче отдается пара электронов, тем более сильным является основание. По более ранней теории Бренстеда-Лоури основания – это вещества, способные принимать протон: чем больше эта способность, тем сильнее основание. По основности все амины можно расположить в ряд: $\text{R}_4\text{N}^+ \gg \text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2$.

Поскольку экстрагирующей способностью по отношению к металлам обладают практически лишь соли аминов, то для рассмотрения механизма экстракции необходимо знать взаимодействие аминов с кислотами, т.е. (амин = основание) + кислота = соль амина. При контакте аминов (являющихся основаниями) с водными растворами кислот происходит нейтрализация амина, образующиеся при этом соли алкиламмония переходят в органическую фазу; для третичного амина эта реакция описывается уравнением:



где R_3N – третичный амин.

Константа образования солей алкиламмония с одноосновными кислотами равна:

$$K = \frac{[\text{R}_3\text{NHA}]_{\text{орг.}}}{[\text{R}_3\text{N}]_{\text{орг.}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн.}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{водн.}}}. \quad (1.3)$$

Константы образования солей с одинаковыми анионами зависят от используемого амина и вида разбавителя.

Образовавшаяся алкил-аммониевая соль, находящаяся в органической фазе, при экстракции может обмениваться анионами с водной фазой:



Порядок обмена анионами аналогичен порядку обмена на анионообменных смолах. Ряд вытеснительной способности анионов выглядит следующим образом:

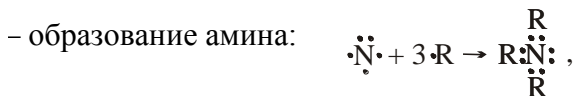


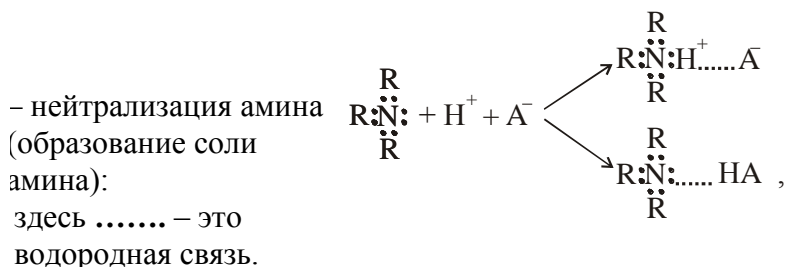
В случае двухосновных кислот H_2A образуются средние соли $(R_3NH)_2A$ и кислые соли $(R_3NH)HA$.

Как указывалось выше, взаимодействие аминов с кислотами, ведущее к образованию солей алкиламинов, связано с наличием у атома азота неподеленной пары электронов. При взаимодействии сильных кислот и сильных оснований происходит полный переход протона от кислоты к основанию и образуются соли полярного строения: Амин: $H^+ \dots A^-$.

Если амин является слабым основанием, т.е. имеет слабую способность присоединять протоны (отдавать электроны), или если кислота относительно слабая, т.е. с трудом отдает кислотный ион водорода, то взаимодействие между ними может приводить к образованию продуктов присоединения за счет водородной связи между кислотой и атомом азота амина. В этом случае протон кислоты не переходит к основанию и строение такого продукта присоединения схематически описывается формулой: Амин... HA .

Таким образом, эти ситуации можно изобразить схемами:





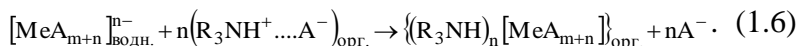
В схеме процесса нейтрализации первая реакция протекает между сильным основанием и кислотой, вторая – между слабым основанием и кислотой. В соответствии с этими рассуждениями извлечение неорганических солей первичными, вторичными и третичными аминами заключается во взаимодействии солей металлов с солями аминов с образованием переходящих в органическую фазу соединений по следующим механизмам.

1. Взаимодействие соли металла с солью амина по анионо-обменному механизму происходит по схеме:

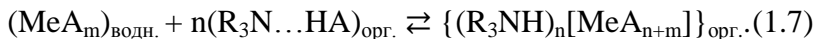
– образование анионного комплекса в водном растворе:



– образование экстрагирующегося соединения соли металла с солью амина по ионообменному механизму:



2. Взаимодействие соли металла и соли амина по механизму присоединения:

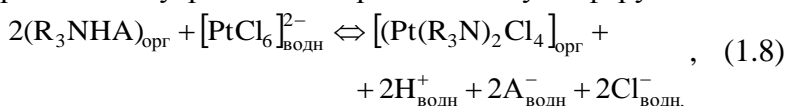


3. Взаимодействие по механизму одновременного протекания реакций присоединения и анионного обмена.

Механизм присоединения можно предполагать во всех случаях, когда в водном растворе не обнаруживаются анионные комплексные соединения извлекаемого элемента. Когда же в водном растворе преобладают анионные комплексы, например,

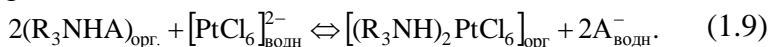
уранила, экстракция происходит в основном по механизму анионного обмена. Типичным примером экстракции металлов по механизму анионного обмена является экстракция таких анионов, как ReO_4^- , TcO_4^- , CrO_4^{2-} . Их экстракция обычно протекает при низкой кислотности водного раствора, причем другие анионы ухудшают экстракцию только тогда, когда они могут конкурировать за амин.

Помимо изменения состава экстрагируемого комплекса вариация условий в водной фазе может приводить и к более кардинальным эффектам. В некоторых случаях может измениться даже химизм процесса экстракции. При исследовании экстракции платиновых элементов было обнаружено, что при низких кислотностях водного раствора эти элементы переходят в органическую фазу в результате реакций их внедрения во внутреннюю координационную сферу:



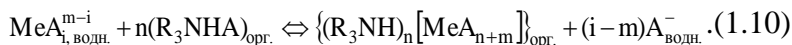
т.е. экстрагентом является сам амин, а не его соль.

При других условиях экстракция осуществляется по обычной реакции анионного обмена:

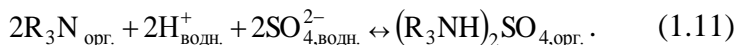


Протекание экстракции по этим двум реакциям является нежелательным для целей разделения, так как образуются очень устойчивые комплексы, содержащие амин во внутренней координационной сфере. Эти комплексы обычно очень плохо экстрагируются из органической фазы, не могут принимать участия в процессах ионного обмена, а, следовательно, и разделения металлов. Реакции образования таких комплексов по существу являются реакциями гидролиза солей аминов с последующим внедрением образующегося свободного амина во внутреннюю сферу платинового металла. Для урана и трансурановых элементов такие реакции внедрения не описаны

и протекают по схеме:



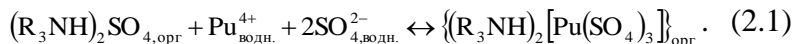
Особенно подробно изучены условия распределения между водой и аминами и их солями комплексных соединений урана, плутония, тория, платиновых металлов и минеральных кислот, так как они имеют важное значение и легко образуют различные типы комплексов анионного и нейтрального характера. Поскольку амины являются основаниями, то вначале происходит экстракция кислот по типу реакций нейтрализации, например, серной кислотой:



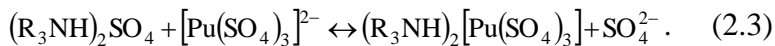
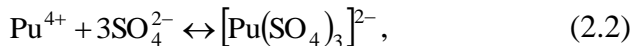
Экстракция ионов металлов осуществляется уже солями аминов.

2. Экстракция U^{4+} три-н-октиламином (ТОВА)

Рассмотрим подробнее условия равновесного распределения плутония ($4+$) при экстракции его три-н-октиламином (ТОВА) из сернокислых растворов. Образующаяся сернокислая соль амина экстрагирует плутоний ($4+$) из сернокислой среды по механизму присоединения, если амин – слабое основание:



Эту же реакцию можно представить как реакцию анионного обмена, если амин – сильное основание:



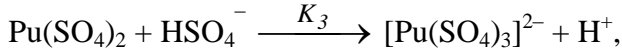
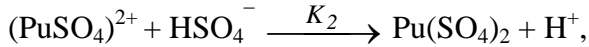
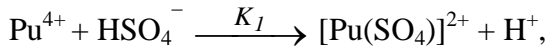
Константу равновесия реакции экстракции плутония по механизму присоединения можно выразить:

$$K_{\text{Pu}} = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Pu}(\text{SO}_4)_3]}{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \cdot [\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2},$$

отсюда

$$\alpha = K_{\text{Pu}} \cdot [(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2. \quad (2.4)$$

Если учесть равновесие в водных растворах:



то изотерма экстракции будет иметь вид:

$$\alpha_{\text{Pu}} = K_{\text{Pu}} \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \sum_1^3 K_i \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}} \quad (2.5)$$

при постоянной концентрации $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{HSO}_4^-]$ в растворе:

$$\lg \alpha_{\text{Pu}} = \lg K^1 + \lg [(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] \quad (2.6)$$

где

$$K^1 = \frac{K_{\text{Pu}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \sum_1^3 K_i \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}} \quad (2.7)$$

3. Применение экстракции аминами

Экстракционное выделение и разделение с применением аминов весьма перспективно для **переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ)**.

Интересным примером подбора соответствующих условий для экстракции является разработка процесса выделения и очистки Am, Cm и других трансплутониевых элементов, получаемых при облучении Pu или U большим интегральным потоком нейтронов в ядерных реакторах. Он основан на экстракции трансплутониевых элементов с помощью аминов из 11 N растворов LiCl с добавкой небольшого количества HCl.

В качестве экстрагента использовали смесь тридецил- и триоктиламинов (0,6M) в диэтилбензоле. При экстракции

достигается очистка от продуктов деления, включая РЗЭ. Реэкстракция проводится с помощью 5N HCl. Коэффициент очистки на одной ступени экстракции равен 100. За 6 ступеней экстракции в органическую фазу переходит 99,9% Am, коэффициент очистки от РЗЭ составляет 10^4 . В ряду трансплутониевых элементов порядок экстрагируемости изменяется в ряду:

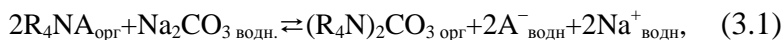


Экстракция аминами нашла применение в ряде технологических процессов **первичных гидрOMETаллургических производств.** Высокая избирательность некоторых аминов по отношению к сульфату уранила позволила разработать метод получения высококачественного концентрата из разбавленных сильно загрязненных сульфатных растворов, получающихся после кислотного выщелачивания урана из рудных концентратов или при подземном выщелачивании из руд серной кислотой. Аналогичные схемы разработаны для извлечения тория и редкоземельных элементов.

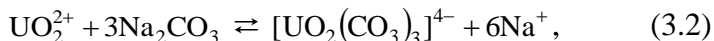
Для экстракции урана из карбонатных растворов, особенно при переработке рудных концентратов карбонатным выщелачиванием, применяются главным образом четвертичные аммониевые основания.

Основные стадии процесса:

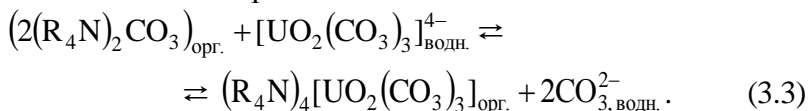
– образование соли четвертичного аммониевого основания:



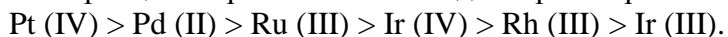
– образование комплексного соединения уранила:



– собственно экстракция анионного комплекса:



Экстракция четвертичными аммониевыми основаниями подробно изучена на примере распределения платиновых металлов из водных солянокислых растворов. Эти основания по экстрагирующей способности выше, чем первичные, вторичные и третичные амины вследствие того, что последние являются более слабыми основаниями. Поэтому четвертичные аммониевые основания могут применяться для экстракции из нейтральных и щелочных растворов. По своей экстрагируемости платиновые металлы располагаются в следующий ряд при экстракции из разбавленных водных растворов HCl:



Все описанные методы разделения основаны на экстракции неорганических анионных комплексов и поэтому сводятся к выбору оптимальных условий для образования таких комплексов. Известно, что **органические лиганды** образуют прочные комплексы с очень многими металлами. В частности, трехвалентные актиноидные и лантаноидные элементы, которые образуют обычно слабые комплексы с неорганическими лигандами, а с такими лигандами как анионы лимонной, винной, щавелевой, этилендиаминтетрауксусной и других органических кислот дают значительно более прочные комплексные соединения. Поэтому использование для экстракции такого рода комплексных анионов представляется весьма перспективным.

Следует отметить, что экстракция из растворов органических кислот пригодна не только для выделения лантаноидных и актиноидных элементов, но и для большинства других металлов, образующих комплексы с органическими кислотами.

4 Извлечение урана из сернокислых растворов алкиламинами

Аликиламины проявляют высокую избирательность к урану, причем избирательность увеличивается при переходе от первичных к третичным аминам. Поэтому для извлечения урана

наиболее часто используют третичные амины, реже вторичные и совсем не применяются первичные амины. В промышленности используются:

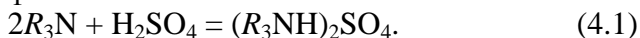
- три-*n*-октиламин (C_8H_{17})₃N (ТОА),
- три-изо-октиламин,
- дилауриламин ($C_{12}H_{25}$)₂NH (ДЛА) и другие.

Алкиламины разбавляются высококипящей фракцией ароматических углеводородов (например, Амско-95) до концентрации 0,1 моль/л.

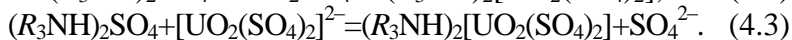
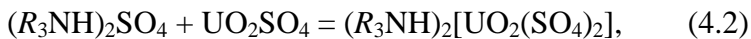
Коэффициенты распределения урана при экстракции 0,1 моль/л раствором третичных и вторичных аминов составляют величину 100-140, иногда и более. В то же время такие примеси, как двухвалентные ионы цинка, марганца, никеля, кобальта, меди экстрагируются трудно (коэффициенты распределения их для третичных аминов колеблются в пределах 0,0001-0,001). При использовании вторичных аминов коэффициент распределения этих примесей на порядок выше. Торий хорошо экстрагируется первичными аминами, хуже – вторичными и плохо – третичными.

Таким образом, большинство примесей отделяются от урана. В ощутимых количествах в органическую фазу могут переходить лишь фосфат-ион, ион трехвалентного железа и четырехвалентный ванадий. Ванадат-ион экстрагируется количественно. Хорошо экстрагируется шестивалентный молибден. Амины довольно хорошо экстрагируют и четырехвалентный уран.

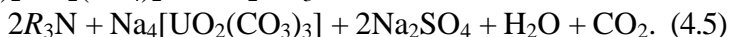
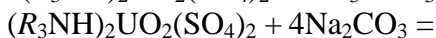
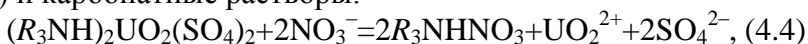
Механизм экстракции урана аминами имеет некоторую аналогию с процессом ионообменного извлечения урана анионитами. Сначала амин реагирует с серной кислотой с образованием сульфата амина:



Затем происходит поглощение молекулы уранилсульфата или обмен сульфат-иона на двухзарядный сульфатный анионный комплекс:



Оптимальное значение pH при экстракции составляет 1-2, при более высокой кислотности коэффициент распределения урана уменьшается вследствие конкуренции бисульфат-иона. Лучшими реэкстрагентами урана являются азотнокислые растворы нитрата аммония (1 моль/л NH_4NO_3 + 0,1 моль/л HNO_3) и карбонатные растворы:



Молибден и ванадий почти не реэкстрагируются азотнокислыми растворами, но хорошо удаляются растворами соды или щелочи.

Появляется возможность отделить уран от ванадия и молибдена на стадии реэкстракции.

При экстракции аминами экстракционное равновесие устанавливается очень быстро (~30 с).

Технологическая схема экстракционного извлечения урана алкиламинами приведена на рис. 1.

Урановый раствор (20-40 г/л U) после реэкстракции, разрушения карбонатного комплекса серной кислотой (при pH = 3÷5) и отдувки углекислоты направляется на аммиачное осаждение, в результате чего получается урановый концентрат, в котором содержание U_3O_8 (на сухую массу) превышает 75 %.

При реэкстракции раствором карбоната аммония этот карбонатный раствор направляется на высаливание аммоний уранилтрикарбоната $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ (АУТК), концентрация карбоната аммония повышается до 200-300 г/л для значительного уменьшения растворимости. Кристаллы АУТК отфильтровывают, маточник фильтрации возвращают на реэкстракцию.

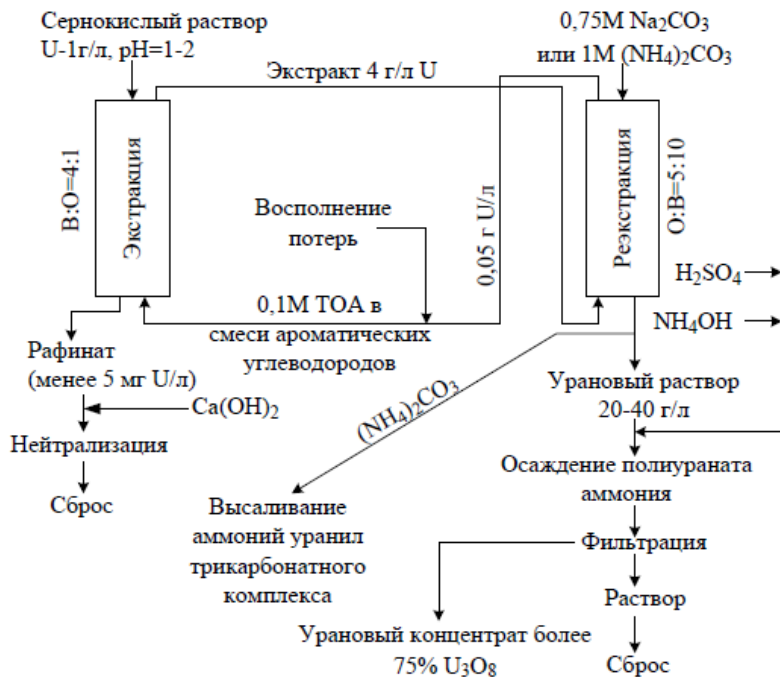


Рис. 1. Технологическая схема экстракции урана алкиламинами

5. Оборудование и реактивы

Посуда:

1. Фарфоровая чашка – 1 шт.
2. Воронка делительная на 50 мл – 1 шт.
3. Стакан термостойкий на 50 мл – 5 шт.
4. Цилиндр мерный на 50 мл – 3 шт.
5. Колба мерная на 250 мл – 2 шт (для приготовления растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3).
5. Плитка электрическая.
7. Щипцы.

Реактивы:

1. 20 %-ный раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 30 мл.

3. H_2SO_4 концентрированная – 100 мл.
4. Экстрагент – триоктиламин (ТОА) – 30 мл.
5. Разбавитель – смесь ароматических углеводородов (Амско-95) или толуол (бензол).
6. Карбонат натрия Na_2CO_3 – 250 мл.

6 Последовательность выполнения работы

6.1. Перевод $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в UO_2SO_4

С помощью мерного цилиндра отметить 10 мл 20 %-ного раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и перелить в фарфоровую чашку. В чашку налить 20 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривать на плитке не досуха. При этом происходит разложение $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с выделением газообразных оксидов азота и образуется UO_2SO_4 .

Полученный раствор охладить, перелить в мерный цилиндр и объем раствора довести до 10 мл.

6.2. Приготовить 30 мл органической фазы (ОФ): 30 %-ного раствора ТОА в разбавителе – смеси ароматических углеводородов (Амско-95) или толуола (бензола). Для этого взять 9 мл ТОА и 21 мл разбавителя.

6.3. Берут 10 мл раствора ТОА в разбавителе и 10 мл 20 %-ного раствора UO_2SO_4 и контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке. Отстаивают и разделяют водную и органическую фазы.

Водную фазу переливают в стакан. Полученный водный раствор используют для повторного проведения процесса экстракции.

Органическую фазу собирают в отдельный стакан.

6.4. Процесс экстракции проводят еще 2 раза. Для этого используют водную фазу, полученную в п.6.3. Органическую фазу для каждой экстракции берут свежую.

Органическую фазу после всех экстракций собирают в общий стакан.

6.5. Проводят реэкстракцию урана из полученной органической фазы (~30 мл) водой. Для этого ОФ и воду

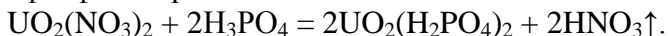
контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке в течение 2-х минут. Затем водную и органическую фазы отстаивают и разделяют. При этом уран в виде UO_2SO_4 переходит в водный раствор.

Реэкстракцию проводят 2 раза каждый раз используя новую порцию воды. Весь реэкстракт собирают в отдельный стакан.

6.6. Водную фазу после 3-х экстракций (рафинат) (см.п.6.4) и реэкстракт (см. п.6.5) анализируют по отдельности на содержание UO_2SO_4 **ферро-фосфатно-ванадатным методом** [3].

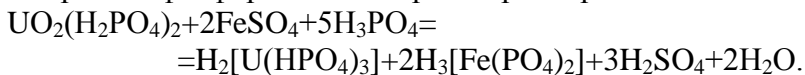
Этот метод основан на титровании U^{6+} ванадатом аммония NH_4VO_3 в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

Пробу анализируемого раствора $UO_2(NO_3)_2$ сначала обрабатывают избытком ортофосфорной кислоты при кипячении для удаления азотной кислоты и перевода всего U^{6+} в кислый фосфат по реакции:



Присутствие в растворе азотной кислоты приведет в дальнейшем на операции восстановления урана к уничтожению (окислению) восстановителя.

После этого U^{6+} восстанавливают до U^{4+} железом (2+) в избытке горячего фосфорнокислого раствора по реакции:



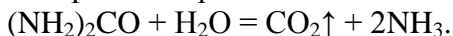
Избыток Fe^{2+} и восстановленные примеси (Mo, As и др.) окисляют на холоду азотной кислотой до высших степеней окисления по реакции:



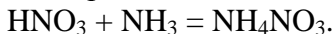
U^{4+} в это время находится в растворе в виде прочного фосфатного комплекса и при температуре 15-20 °С не окисляется.

Далее избыточную азотную кислоту связывают мочевиной. Этот процесс протекает в две стадии.

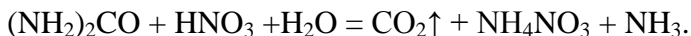
Вначале мочеви́на подвергается гидролизу в кислой и щелочной средах по реакции:



Затем выделившийся аммиак взаимодействует с азотной кислотой по реакции:

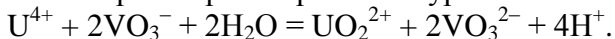


Таким образом, процесс описывается суммарной реакцией:



При неполном удалении азотной кислоты из раствора определения концентраций урана в анализируемом растворе будет заниженным. Признаком полного удаления HNO_3 является отсутствие пузырьков выделяющегося газа.

Далее раствор U^{4+} титруют раствором ванадата аммония. Суммарная реакция окисления урана (4+) ионами ванадия (5+) в сильноокислых растворах выражается уравнением:



Последовательность операций при проведении анализа:

6.7. Несколько миллилитров анализируемого раствора, содержащего от 25 до 100 мг U^{6+} помещают в коническую колбу на 250 мл и добавляют 15 мл концентрированной ортофосфорной кислоты.

6.8. Раствор нагревают до кипения и кипятят 4...6 минут (не более!!!), так как длительное кипячение приведет к пригоранию ортофосфорной кислоты на дне колбы.

6.9. Далее раствор охлаждают до 80...90 °С, разбавляют водой до 25 мл и тщательно перемешивают.

Затем добавляют 5 мл 10 % раствора соли Мора в 0,5 н. серной кислоте и снова тщательно перемешивают.

6.10. Полученный раствор нагревают до кипения на плитке и затем охлаждают до 15...20 °С.

6.11. В вытяжном шкафу к раствору приливают из мерного цилиндра 5 мл 5 %-го раствора нитрита натрия –

NaNO_2 . Раствор тщательно перемешивают до полного исчезновения коричневой окраски и продолжают взбалтывать еще 5... 10 с.

Цвет раствора становится таким, каким он был до приливания азотной кислоты.

6.12. После этого к раствору сразу же добавляют при тщательном перемешивании 15...20 мл 10 % раствора мочевины, 2...3 капли 0,5 % раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,042 н. раствором ванадата аммония до появления устойчивой фиолетовой окраски.

6.13. При расчете количества U^{6+} в пробе принимают, что 1 мл раствора ванадата аммония соответствует 4,99 мг урана.

Концентрацию урана в исследуемом урансодержащем растворе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{4,99V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot 1000} = \frac{4,99V_2}{V_1}, \text{ г/л,}$$

где V_1 – объем исходного урансодержащего раствора, мл;

V_2 – объем 0,042 н. раствора ванадата аммония, пошедшего на титрование, мл.

6.14. Вычисляют равновесные концентрации урана в органических фазах, используя при расчетах исходную концентрацию урана, равновесную концентрацию в водных фазах, а также равновесные объемы водной и органической фаз при экстракции с высаливателем и без него.

По закону эквивалентов для UO_2SO_4 :

$$V_{(в)} \cdot N_{(в)} = V_{(о)} \cdot N_{(о)}, \quad (6.1)$$

где $V_{(в)}$ и $V_{(о)}$ – объемы водной и органической фаз уранил-сульфата, мл;

$N_{(в)}$ и $N_{(о)}$ – концентрации уранил-сульфата в водной и органической фазах, мг-экв/мл.

Из уравнения (8) выразим $N_{(о)}$:

$$N_{(о)} = \frac{V_{(в)} \cdot N_{(в)}}{V_{(о)}}. \quad (6.2)$$

Величины $V_{(в)}$, $V_{(о)}$ и $N_{(в)}$ из условий эксперимента известны.

В результате получают две величины концентрации $UO_2(NO_3)_2$ – при проведении экстракции с высаливателем и без него $N'_{(о)}$ и $N''_{(о)}$.

6.15. Вычисляют коэффициенты распределения D' и D'' делением равновесной концентрации урана в органической фазе $N'_{(о)}$ и $N''_{(о)}$ на равновесную концентрацию урана в водной фазе при экстракции с высаливателем и без него:

$$D' = \frac{N'_{(о)}}{N_{(в)}}, \quad (6.3)$$

$$D'' = \frac{N''_{(о)}}{N_{(в)}}. \quad (6.4)$$

6.16. Для того, чтобы установить влияние высаливателя на экстракционное извлечение урана трибутилфосфатом необходимо сравнить коэффициенты распределения D' и D'' с высаливателем и без него.

3 Безопасность труда

3.1. При работе с радиоактивными веществами необходимо надеть халат и резиновые перчатки.

3.2 Используемая в работе азотная кислота является сильным окислителем, при непосредственном контакте с кожей вызывает ожог. При ожогах кожи азотной кислотой необходимо промыть обожженное место струей воды, а затем промыть 2-3 % раствором гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$.

3.3 Избегайте попадания растворов уранилнитрата, уранилсульфата и ТОА и разбавителя на кожу так как соли урана особенно токсичны как легко растворимые и хорошо усваиваемые организмом соединения.

3.4 Не проводите работу возле электронагревательных приборов, так как органический разбавитель имеет очень низкую температуру вспышки – 36 °С.

3.5 Все отходы радиоактивных веществ собирают в бутылку, имеющую надпись "Отходы", а отходы, содержащие органические вещества в бутылку с надписью "Органические вещества".

3.6 По окончании работы уберите рабочее место, вымойте руки с мылом, а затем приступайте к оформлению отчета.

Литература

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана.
2. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 196 с.
3. Бекман И.Н. Радиохимия. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. М.: 2006. – 568 с.
4. Аменицкая Р.В., Глазов В.М., Коршунов И.А. и др. Сборник задач по радиохимии. М.: Высшая школа, 1969. – 152 с.
5. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А. Радиохимия. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1987. – 272 с.
6. Афанасов М.И., Абрамов А.А., Бердоносков С.С. Основы радиохимии и радиоэкологии. Сборник задач. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 116 с.
7. Афанасов М.И. Основы радиохимии и радиоэкологии. Практикум. 2-е изд., перераб. и доп. – М: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 97 с.
8. Абрамов А.А., Бадун Г.А. Методическое руководство к курсу Основы радиохимии и радиоэкологии. Баку: Филиал Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, 2011. – 140 с.
9. Кабакчи С.А., Булгакова Г.П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. Лекции, М.: РХТУ, 1997. – 96 с.

10. Бекман И.Н. Ядерная физика. Лекции. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. М.: 2010. – 511 с.
11. Прояев В.В. Приготовление и измерение радиоактивных препаратов. Методические указания к лабораторной работе. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2012. – 37 с.
12. Прояев В.В., Акатов А.А. Отделение стронция-90 от дочернего иттрия-90 осаждением сульфата стронция. Методические указания к лабораторной работе. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2013. – 31 с.
13. Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность. Учебное пособие. Изд-во: Лань – 2013.
14. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
15. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. – 380 с.
16. Сборник методик по радиохимическому анализу и радиометрическим измерениям. М.: Военное издательство, 1985. – 181 с.
17. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Гостехиздат – 1957.
18. Гайсинский М.И. Ядерная химия и ее приложения. М.: ИЛ. – 1961.
19. Заборенко К.Б. и др. Метод радиоактивных индикаторов в химии. М.: Высшая школа. – 1964.
20. Использование радиоактивности при химических исследованиях Сб. статей под ред. Валь А. и Боннер Н. М.: ИЛ. – 1954.
21. Радиохимия и химия ядерных процессов. / Под ред. А.Н. Мурина. М–Л.: Госхимиздат, 1960.
22. Старик И.Е. Основы радиохимии. М–Л.: Изд-во АН СССР – 1959.