

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Утверждаю
Зав. кафедрой ХТРЭ
_____ А.Н. Дьяченко

В.А. Карелин

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}_{92}\text{U}$ И ПРОДУКТОВ ЕГО
РАЗДЕЛЕНИЯ**

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

Томск 2012

Утверждено ОМС
«___» _____ 2012 г.

УДК 543.52:546.791

Карелин В.А. Экстракционное разделение ${}_{92}^{238}\text{U}$ и продуктов его разделения. Методические указания к лабораторной работе. Томск, ТПУ, 2012. – 11 с.

Рассматриваемая работа предназначена для студентов специальности 240601 (250900) «Химическая технология материалов современной энергетики» при прохождении лабораторного практикума по курсу "Основы ядерной химии, радиохимии и дозиметрии". Цель работы – познакомить студентов с экстракционным методом разделения элементов.

Рецензент
Редактор

Подписано к печати
Формат бумаги 60x84/16
Тираж 45 экз.
Отпечатано

Заказ _____
Объем 2,7 п.л.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Теоретическое введение	3
1.1 Методы разделения радиоактивных элементов	3
1.2 Экстракция и экстракционное равновесие	3
2 Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$	8
2.1 Реактивы, приборы	9
2.2 Экспериментальная часть	9
3 Безопасность труда	10
4 Литература	11

1 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1 Методы разделения радиоактивных элементов

Разделение элементов, в том числе и радиоактивных, производится в двухфазных гетерогенных системах, в которых разделяемые элементы распределяются между фазами в различной степени. Основными методами выделения и очистки радионуклидов являются: экстракция, соосаждение, адсорбция, хроматография, электрохимическое и электролитическое выделение, отгонка.

1.2 Экстракция и экстракционное равновесие

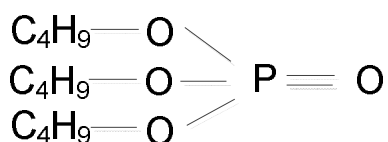
Экстракция – это извлечение вещества из одной жидкой фазы (обычно водного раствора) в другую (обычно органическую). Экстракция представляет собой современный высокоэффективный процесс извлечения, разделения, концентрирования и очистки веществ, нашедший широкое применение в технологии, аналитической и препаративной химии. Большое значение имеет экстракция в радиохимии и в радиохимической технологии, где попользуется для выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов.

Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют экстрагентом или экстракционным реагентом. Экстрагент образует с веществом, извлекающимся из водной фазы в органическую, комплексную соль или другое соединение. Это соединение называют экстрагирующимся или экстракционным соединением. Как и экстрагент, экстракционное соединение малорастворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе, что приводит к переходу извлекаемого вещества из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором кроме экстрагента (Э) и экстракционного соединения (ЭС) присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты.

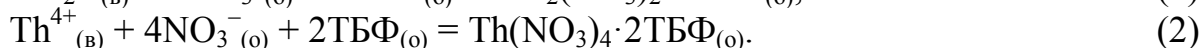
Органическую фазу, содержащую извлеченное из водной фазы вещество в виде ЭС, называют экстрактом.

Разбавитель – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств (уменьшения вязкости, уменьшения или увеличения плотности) органической фазы. Иногда применение разбавителя улучшает и экстракционные свойства органической фазы, например, селективности (избирательности) экстракции. Сам по себе **разбавитель не способен экстрагировать из водного раствора вещество**.

В качестве примера, экстрагента можно привести трибутиловый эфир фосфорной кислоты (сложный эфир) – трибутилфосфат, сокращенно обозначаемый ТБФ:



ТБФ способен экстрагировать четырех- и шести- валентные актиноиды из азотнокислых водных растворов. Например, экстракция шестивалентного урана и четырехвалентного тория протекает по уравнениям (нижние индексы (В) к (О) обозначают фазу в которой находится данное вещество или ион):



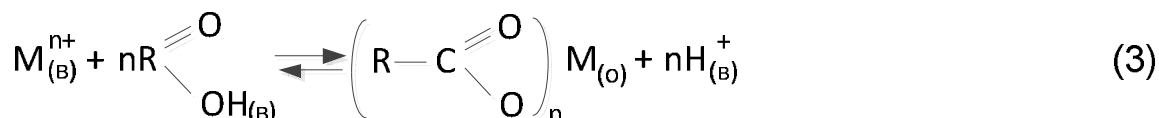
Образующиеся по реакциям (1) и (2) экстракционные соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ представляют собой координационные (комплексные) соединения, в которых электронодонорный атом кислорода фосфорильной группы



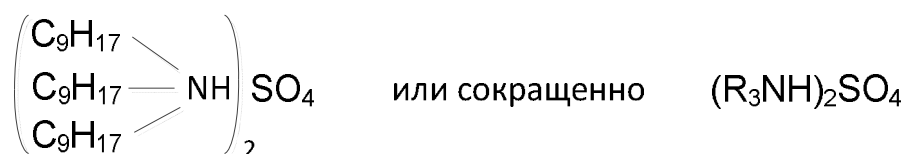
образует донорно-акцепторную связь с экстрагируемым металлом. Образование такого экстракционного соединения (ЭС) рассматривают как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом. **Число молекул экстрагента, входящих в ЭС,** называют **сольватным числом** и обычно обозначают буквой q . В реакциях (1) и (2) $q=2$, т.е. образуются **дисольваты**. В реакции (1) образуется дисольват уранил-нитрата, а в реакции (2) - дисольват нитрата тория с ТБФ.

Рассмотренный механизм экстракции с образованием в органической фазе сольватов, т.е. экстракционных соединений, в которых донорный атом активной группы экстрагента образует координационную связь с ионом металла, получил название **сольватного или координационного механизма экстракции**. Экстрагенты, экстрагирующие по этому механизму, представляют собой нейтральные соединения, например, кетоны, простые и сложные эфиры.

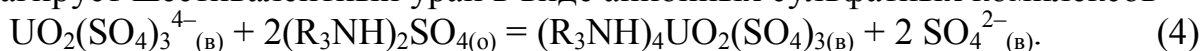
Возможна экстракция и по другим механизмам, например, экстракция по катионообменному механизму. В этом случае экстрагируемый металл в форме катиона переходят в органическую фазу, замещая водород органической кислоты, являющийся экстрагентом. Например, реакция экстракции металла М в виде катиона M^{n+} карбоновой кислотой записывается в следующем виде:



Еще одним важным классом экстракционных процессов является экстракция нейтральных или анионных комплексов металлов солями органических оснований (например, аминов или четвертичных аммониевых оснований). Ее часто называют экстракцией по анионообменному механизму. По такому механизму сульфат триоктиламмония



экстрагирует шестивалентный уран в виде анионных сульфатных комплексов



В качестве разбавителей экстрагента чаще всего используют предельные алифатические или ароматические углеводороды в виде керосиновых фракций перегонки нефти. Иногда используются так называемые тяжелые разбавители, например тетрахлорид углерода CCl_4 , гексахлорбутadiен C_6Cl_6 и т.п. При их использовании органическая фаза имеет большую плотность, чем водная и в гетерогенной экстракционной системе образует нижний, более плотный слой.

С количественной стороны экстракция данного металла характеризуется его **коэффициентом распределения D** , представляющим собой **отношение общих (аналитических) концентраций металла в органической и водной фазах, находящихся в равновесии между собой**:

$$D = \frac{c_{M(o)}}{c_{M(в)}}. \quad (5)$$

Коэффициент распределения – важная практическая характеристика экстракционного процесса. На основе значений D в функции от $c_{M(в)}$ или значений $c_{M(o)}$ в функции от $c_{M(в)}$ проводят **расчет экстракционной аппаратуры**.

С термодинамической точки зрения экстракция характеризуется **термодинамической константой экстракции K_a** . Это термодинамическая константа равновесия гетерогенной реакции экстракции. Например, для реакции (1)

$$K_a = \frac{a_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}_{(оо)}}}{a_{\text{UO}_2^{2+}_{(вв)}} \cdot a_{\text{NO}_3^-}_{(вв)}^2 \cdot a_{\text{ТБФ}}^2}. \quad (6)$$

Выразим зависимость между практическим (D) и термодинамической (K_a) характеристикой процесса экстракции на примере экстракции уранил-нитрата трибутилфосфатом по реакции (1). Для этого прежде всего представим K_a , выраженное уравнением (6) как произведение концентрационной константы экстракции K_c по соответствующей ей функции коэффициентов активности:

$$K_a = K_c \cdot K_\gamma. \quad (7)$$

$$K_c = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_в \cdot [\text{NO}_3^-]_в^2 \cdot 2\text{ТБФ}_o^2}; \quad (8)$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{эс}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}; \quad (9)$$

$$K_c = \left| \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_в \cdot [\text{NO}_3^-]_в^2 \cdot 2\text{ТБФ}_o^2} \right| \cdot \frac{\gamma_{эс}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2} \left| \right| \quad (9)$$

где квадратные скобки, пая обычно, обозначают равновесные концентрации; $\gamma_{\text{эс}}$ и $\gamma_{\text{э}}$ – коэффициенты активности, экстракционного соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и экстрагента ТБФ, соответственно; γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Поскольку в органической фазе весь уран находится в виде одного соединения – ЭС, представляющего собой дисольват уранил-нитрата:

$$c_{\text{U(o)}} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o. \quad (11)$$

Общая же концентрация урана в водной фазе может быть определена из выражения для функции закомплексованности:

$$\Phi_M = \frac{c_M}{[M^{n+}]} = 1 + \sum \beta_{c,l} [L^-]. \quad (12)$$

где c_M – общая (аналитическая) концентрация металла в водном растворе; $[M^{n+}]$ – равновесная концентрация свободных (не связанных в комплексы) ионов металла M^{n+} ; $\beta_{c,l}$ – общая концентрационная константа комплексообразования металла; с лигандом – комплексообразователем L^- по l первым ступеням; $[L^-]$ – равновесная концентрация свободного (не связанного в комплексы) лиганда L^- .

Для нашего случая на основании уравнения (11)

$$c_{\text{U(o)}} = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot \Phi_U \quad (13)$$

и коэффициент распределения урана при экстракции по уравнению (1), как ясно из уравнений (5), (11) и (13) может быть выражен следующим образом:

$$D = \frac{c_{\text{U(o)}}}{c_{\text{U(в)}}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_в \cdot \Phi_U}. \quad (14)$$

Из уравнений (10) и (14)

$$(15)$$

или

$$D = K_a [\text{NO}_3^-]_в^2 \cdot [\text{ТБФ}]_o^2 \cdot \frac{1}{\Phi_U} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}}{\gamma_{\text{эс}}}. \quad (16)$$

Выражение (16) позволяет провести анализ факторов, влияющих на значение коэффициента распределения. Анализ этих факторов проводится в лекционном курсе.

В случае, когда возможна экстракция двух или нескольких элементов, кроме понятия коэффициент распределения для каждого из них используют также понятие коэффициент разделения. Например, коэффициент разделения урана и тория при экстракции по уравнениям (1) и (2):

$$\beta = \frac{D_U}{D_{\text{Th}}}.$$

2 Экстракционное разделение ${}^{238}_{92}\text{U}$ и ${}^{234}_{90}\text{Th}$

Известно, что природные радиоактивные элементы образуют три ряда генетически связанных между собой нуклидов, начинающихся с ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{232}\text{Th}$. На рисунке показан радиоактивный ряд ${}^{238}\text{U}$.

U	UI	UII				92
Pa	UZA	UXE				91
Th		JO				90
Ac		d				89
Ra		Ra				88
Fr		d				87
Rn		Rn				86
At		d	At			85
Po		RaA	RaC'	RaF		84
Bi		d	RaC	RaE	d	83
Pb		RaB	RaD	RaG		82
Tl			RaC	RaE		81

В результате α -распада ^{238}U превращается в β -активный ^{234}Th (UX_1) с периодом полураспада 24,1 дня.

Установлено, что U^{6+} в отсутствие высаливателей экстрагируется ТБФ значительно лучше, чем торий.

В таблице представлены коэффициенты распределения и коэффициенты разделения при экстракции урана и тория из азотнокислого раствора.

Таблица – Коэффициенты распределения и разделения урана и тория (водная фаза 4М HNO_3)

Концентрация ТБФ в керосине, %	D_{Th}	$D_{\text{U}(6+)}$	$\beta = \frac{D_{\text{U}}}{D_{\text{Th}}}$
5	0,04	6	150
40	0,5	20	40

Максимальное разделение урана и тория при экстракции трибутилфосфатом происходит в том случае, если органическая фаза близка к насыщению по урану.

Коэффициенты разделения β всегда больше 1, поэтому при экстракции урана и тория при любых их концентрациях в водной фазе торий всегда накапливается в воднохвостовом растворе, а уран – в экстракте.

2.1 Реактивы, приборы

Уранил-нитрат, 20 %-ный раствор; ТБФ в синтине, 5 %-ный раствор; азотная кислота, 2 М раствор; пересчетный прибор ПСТ-100.

2.2 Экспериментальная часть

2.2.1 В пробирку с притертой пробкой вносят 1 мл 20 %-ного раствора уранил-нитрата и 1 мл 5 %-ного раствора ТБФ в синтине. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

2.2.2 После расслаивания фаз верхний органический слой осторожно удаляют с помощью микропипетки в мерную пробирку.

2.2.3 В пробирку с раствором уранил-нитрата добавляют 1 мл экстрагента, повторяют экстрагирование и разделение фаз. Экстракт удаляют в ту же мерную пробирку.

2.2.4 Добавляют в пробирку с раствором уранил-нитрата 1 каплю 2 М раствора HNO_3 , 1 мл экстрагента, проводят третье экстрагирование и разделение фаз.

2.2.5 Все 3 экстракта собирают в одну мерную пробирку. Записывают общий объем органической фазы $V_{\text{ор}}$.

2.2.6 Замечают и записывают объем водной фазы после экстракции $V_{\text{в}}$.

2.2.7 Определяют удельную β -активность водной и органической фаз, отбирая на мишени по 0,2 мл каждой.

2.2.8 Рассчитывают процент извлечения Th в органическую фазу по формуле:

$$P = \frac{A_1 \cdot V_1 \cdot 100}{A_2 \cdot V_2 + A_1 \cdot V_1}, \%,$$

где A_1 и A_2 – удельные активности органической и водной фаз, имп/100 смл;
 V_1 и V_2 – объемы органической и водной фаз, мл.

3 Безопасность труда

3.1 Работающие с ТБФ и уранил-нитратом, надевают перед работой халат и резиновые перчатки.

3.2 Все работы с радиоактивными веществами, при которых возможно их попадание в воздух, а затем через органы дыхания – в организм, необходимо проводить в вытяжном шкафу.

3.3 Отходы раствора уранил-нитрата собирают в специальную бутылку с надписью «Отходы».

3.4 По окончании работы необходимо обязательно вымыть руки с мылом, а затем приступить к оформлению отчета в рабочей тетради.

3.5 При работе на счетных установках будьте внимательны. На счетную трубку, подается высокое напряжение!

3.6 Соблюдайте все правила работы, установленные в химической лаборатории

Литература

1 Краткий курс радиохимии /Под ред. А.В. Николаева. – М.: Высшая школа, 1969.

2 Несмеянов А.Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1978.

3 Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1970.