

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА КАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

В. В. Сухан, В. Ф. Горлач, Л. Н. Якименко

Уран (VI) экстрагируют из азотнокислых растворов кислород- и фосфорсодержащими растворителями, а также алкиламинами в инертных разбавителях [1]. С целью отделения урана от ряда элементов изучена экстракция карбоновыми кислотами — пальмитиновой в парафиновом расплаве [2], каприновой в бензоле [3] и масляной в хлороформе [4]. Изучено также влияние карбоновых кислот различной молекулярной массы на экстракцию растворами триоктилфосфиноксида в четыреххлористом углероде, циклогексаноне и бензоле [5]. При $\text{pH} \leq 1,9$ монокарбоновые кислоты оказывают на экстракцию антагонистический эффект, а при $\text{pH} > 1,9$ — синергетический. Экстракция три-*n*-додециламином в бутилбензоле возрастает в присутствии капроновой, α -бромкаприновой и фторбензойной кислот [6].

Известно, что введение в экстракционные системы металл-монокарбоновая кислота — хлороформ электронодонорных азотсодержащих оснований приводит к синергетическим эффектам, обусловленным образованием разнолигандных аминокарбоксилатных комплексов металлов, содержащих молекулы оснований во внутренней сфере центрального иона [7, 8]. Данная работа посвящена изучению экстракции урана (VI) хлороформными растворами капроновой кислоты, а также с добавками пиридина, 2-аминопиридина, бензиламина и *o*-фенантролина и использованию полученных данных для аналитических целей. Экстракцию проводили в делительной воронке в течение 3 мин при равных объемах водной и органической фаз (10 мл) и ионной силе раствора, создаваемой 0,5 моль/л азотнокислого калия. В качестве разбавителя применяли хлороформ марки «медицинский» без дополнительной очистки от стабилизирующих добавок этанола. Концентрацию урана определяли с арсенатом 1. В органической фазе определение проводили после реэкстракции 1 М раствором азотной кислоты. Равновесное pH измеряли на приборе pH-340. Раствор соли урана вводили в систему после предварительного контактирования фаз.

Из рис. 1 (кривая 1) видно, что 1 М раствор *n*-капроновой кислоты в хлороформе в отсутствие аминов практически полностью извлекает уран при его исходной концентрации 10^{-3} М в интервале pH от 4 до 7; pH полуэкстракции составляет 3,3. При $\text{pH} > 7$ часть урана (VI) в виде осадка выделяется на поверхности раздела фаз, что приводит к уменьшению экстракции. При увеличении исходной концентрации урана на порядок характер кривой экстракции практически не меняется. Состав экстрагирующего хлороформом соединения урана (VI) с капроновой кислотой определяли так же, как описано в работах [7, 8]. В органическую фазу извлекали сольватокompлекс состава $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot 2\text{HA}$, где А — анион капроновой кислоты. Влияние аминов на экстракцию урана (VI) показано на рис. 1 (кривые 2—5). Видно, что восходящие участки кривых экстракции уранила по наклону практически идентичны с кривой 1, однако в некоторых случаях отличаются по величине pH полуэкстракции. Изученные добавки расширяют плато pH максимальной экстракции, что свидетельствует о вхождении аминов в состав экстрагирующихся комплексов. Экспериментальные данные для определения соотношения уран (VI) : монодентатный амин : капроновая кислота об-

рабатывали методом сдвига равновесия, а с бидентатным фенантролином — методом молярных отношений [8]. Найдено, что в органическую фазу извлекаются соединения общего состава $UO_2Am_2A_2$, где Am — молекула пиридина, 2-аминопиридина, бензиламина и *o*-фенантролина.

Большой интерес представляет возможность экстракционного отделения урана от кальция, железа, титана и циркония, которые часто сопутствуют урану в промышленных образцах и мешают его определению. Поэтому нами была изучена экстракция этих элементов при

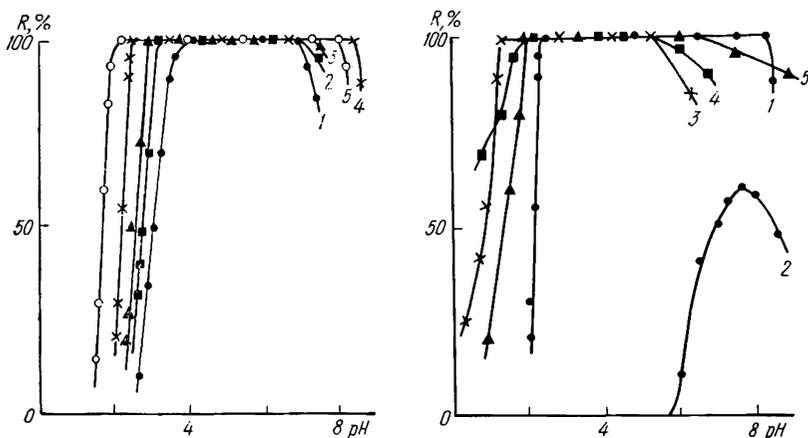


Рис. 1. Экстракция урана 1 М раствором капроновой кислоты: 1 — в отсутствие аминов; 2 — в присутствии 0,5 М пиридина; 3 — 0,5 М 2-аминопиридина; 4 — 0,5 М бензиламина; 5 — 0,05 М *o*-фенантролина.

Рис. 2. Экстракция металлов 1 М капроновой кислотой в присутствии 0,5 М бензиламина при различном рН: 1 — уран; 2 — кальций; 3 — железо; 4 — титан; 5 — цирконий.

условиях, аналогичных извлечению урана. В качестве экстрагентов применяли смесь растворов 1 М капроновой кислоты и 0,5 М бензиламина, который оказался наиболее эффективной синергетической добавкой для извлечения урана. На рис. 2 сопоставлены изотермы экстракции указанных элементов. Как видно из рисунка, наиболее сильно различаются кривые экстракции урана и кальция. Так, уран экстрагируется практически на 100 % уже при рН 3 (кривая 1), а рН начала экстракции кальция составляет 5, 8 (кривая 2). Экстракция железа, титана и циркония (кривые 3, 4, 5 соответственно) мало чем отличается от условий экстракции урана. Поэтому уран и кальций можно разделять при регулируемом рН среды 4,5—5,5. Однако отделять уран от железа, титана и циркония оказалось возможным лишь в присутствии маскирующих агентов. В качестве последних нами были изучены винная и щавелевая кислоты, пирофосфат натрия, фторид аммония и комплексон III. Наиболее эффективным маскирующим агентом для связывания ионов железа, титана и циркония оказалась щавелевая кислота, которая в пределах рН 4,5—5,5 при 100-кратном мольном избытке по отношению к ионам практически полностью маскирует их извлечение. На основании этого нами разработаны экстракционные приемы отделения урана от названных выше металлов.

Для разделения урана и кальция 10 мл 1 М раствора капроновой кислоты и 0,5 М раствора бензиламина в хлороформе переносили в делительную воронку, добавляли 1 мл 5 М азотнокислого калия (для поддержания постоянной ионной силы раствора), вводили растворы изучаемых ионов металлов и необходимое количество 3 М щелочи для создания равновесного рН экстракции и доводили объем водной фазы водой до 10 мл. Содержимое воронки взбалтывали и после отстаивания фаз разделяли. Содержание урана в органической фазе определяли с арсеназом I после реэкстракции 1 М азотной кислотой. Водную фазу переносили в коническую колбу и определяли в ней кальций комплексометрическим методом.

При отделении урана от железа, титана и циркония порядок сливания растворов был такой же, как и в предыдущем случае, только с введением в водную фазу маскирующего лиганда — 0,15 г щавелевой кислоты. После взбалтывания и отстаивания фазы разделяли; 1 мл экстракта переносили в мерную колбу на 25 мл, добавляли 1 мл 1 М азотной кислоты, 2 мл 0,05 %-ного раствора арсената 1 и доводили до метки ацетоном для гомогенизации фаз. Для приготовления раствора сравнения поступали аналогично, вводя чистый экстрагент и раствор реактива. Оптическую плотность растворов измеряли на ФЭК-56; светофильтр № 8, толщина слоя 1 см.

В водной фазе титан определяли с пероксидом водорода, железо — с сульфосалициловой кислотой, цирконий — с ализарином.

1. *Экстракция* (сб. статей).— М.: Госатомиздат, 1962.— Вып. 2.— 380 с.
2. *Novák M., Havel A.* Extraction of metals by fatty acids. 1. Distribution ratios of Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , UO_2^{2+} and of some fission products in the extraction by palmitic acid and paraffin melt.— *J. inorg. nucl. chem.*, 1967, 29, N 2, p. 531—539.
3. *Nakasuka N., Hirose K., Tanaka M.* Extraction of uranium (VI) with capric acid.— *Ibid.*, 1973, 35, N 1, p. 265—269.
4. *Галкина Л. Л.* Отделение редкоземельных элементов от тория, скандия и урана экстракцией *n*-масляной кислотой.— *Радиохимия*, 1966, 8, № 3, с. 358—360.
5. *Konstantinova M., Mareva St., Jordanov N.* Solvent extraction of uranium (VI) with triocetylphosphine oxide in the presence of fatty acids.— *Analyt. chim. acta*, 1974, 68, N 1, p. 237—242.
6. *Madic S., Koehly G.* Extraction de l'uranium hexavalent de milieux nitriques par des melanges de nitrate de tri-laurylammonium et d'acides carboxyliques en solution dans le *t*-butylbenzene.— *J. inorg. nucl. chem.*, 1976, 38, N 7, p. 2081—2084.
7. *Сухан В. В.* Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев, 1980.—40 с.
8. *Пятницкий И. В., Сухан В. В., Франковский В. А.* Сольватация экстрагирующихся соединений при извлечении меди капроновой и бромкапроновой кислотами. Сообщение 7.— *Журн. аналит. химии*, 1973, 28, № 9, с. 1696—1705.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 04.02.83

УДК 543.423.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ В СУЛЬФИДАХ ЦИНКА И КАДМИЯ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В. Т. Мищенко, Л. И. Ковальчук, Л. А. Овчар, Н. А. Скрипник,
В. А. Селезнева, Н. Б. Силина, Л. П. Шилова

Сульфиды цинка и кадмия широко используются при синтезе катодно- и электролюминофоров, а также люминофоров специального назначения. При этом к полупроводниковой основе люминофоров предъявляются высокие требования. Так, для люминофоров на основе сульфида цинка, в которых оптимальная концентрация активатора находится на уровне $n \cdot 10^{-2} \%$, глубина очистки по хромоформным примесям должна быть 10^{-4} — 10^{-6} [1]. Железо, кобальт, никель и медь, образующие в полупроводниках глубокие электронные ловушки, часто называют «ядами» люминесценции [2]. Поэтому разработка высокочувствительных методов определения микропримесей в сульфидах цинка и кадмия весьма актуальна.

Предварительная обработка анализируемых сульфидов цинка и кадмия растворами минеральной кислоты и окислителя приводит к переводу их в сульфаты. Это позволило нам провести некоторые модельные опыты на растворах сульфатов этих элементов.