



УДК 543.544

## Выделение и разделение радионуклидов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Милютин В.В.,  
Кудрявцева С.П., Некрасова Н.А., Кононенко О.А.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 06.04.2016 г.

Приведен обзор результатов исследований по выделению РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН. Предложено математическое описание систем комплексообразовательной хроматографии в общем виде. Проведено исследование сорбционных свойств некоторых из выпускаемых в настоящее время сорбентов. Исследовано влияние комплексообразования на изменение селективности разнозарядных катионов. Разработаны способы выделения высокочистых препаратов РЗЭ и ТПЭ из растворов различного состава, в том числе из растворов отработавшего ядерного топлива.

**Ключевые слова:** вытеснительная комплексообразовательная хроматография, радионуклиды, цветные, редкоземельные и трансплутониевые элементы, сульфокатиониты, комплексоны, разделение, изотерма ионного обмена,

## Separation and Isolation of radionuclides by the displacement chelating chromatography

Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A., Milyutin V.V.,  
Kudrjavitseva S.P., Nekrasova N.A., Kononenko O.A.

*Russia Federal State Budget Institution of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

The review of results of the REE and TRU separation studies is given using the method of the displacement chelating chromatography performed in the Laboratory for Radioactive Elements Chromatography with the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences. The mathematical description of the chelating chromatographic systems is given in general terms. The sorption property study of some sorbents manufactured to date is performed. It is shown that no effective REE separation occurs on the mono-dispersed sorbents of the 0.5-0.75 mm grain size on account of the substantial contribution of the internal diffusion leading to the broadening of fronts and the formation of "tails". Meanwhile on the mono-dispersed sorbents of the 0.3 mm grain size the effective separation does occur and the minimum mixing zone volume is observed. The complex formation effect on the change in the selectivity of differently charged ions was studied. It was found that for mono- and protonated complexes the complete inversion of the selectivity is possible; however for the bi-nuclear complexes the selectivity inversion could be merely partial due to the formation of mixed isotherms. Techniques for the separation of high grade REE and TRU preparations from solutions of different composition including the spent nuclear fuel processing solutions have been developed.

**Keywords:** displacement chelating chromatography; radionuclides, non-ferrous, rare earth, and transuranic elements; sulfonic cationites; chelating agents; separation, ion exchange isotherm; chromatographic facility

## Введение

Метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) относится к проявительным видам хроматографии, то есть сорбированная на хроматографической колонке смесь разделяемых компонентов проявляется (элюируется) элюирующим раствором (элюентом), содержащим комплексообразующий реагент или смесь реагентов в виде солей щелочного металла или аммония. Ион щелочного металла или аммония является ионом-вытеснителем, обладающим наибольшим сродством к катиониту. Разделение осуществляется на сильнокислотном катионите, чаще всего сульфокислотном, находящемся в форме удерживающего иона, обладающим наименьшим сродством к катиониту. К концу разделения в системе устанавливается режим параллельного переноса, то есть стационарности, одновременно переднего и заднего фронтов разделяемых компонентов. В растворах на выходе из колонки (элюатах) после полного вытеснения удерживающего иона появляются разделяемые компоненты в порядке возрастания сродства. В комплексообразовательной хроматографии, в отличие от простого ионного обмена, различие в сродстве разделяемых компонентов обусловлено, главным образом, различием в комплексообразовании.

Метод ВКХ с успехом используется для разделения и очистки природных РЗЭ [1,2], а также радионуклидов РЗЭ и ТПЭ [3-5].

Однако, несмотря на успехи в практической реализации метода, вопросы теории ВКХ изучены недостаточно. Основные положения ВКХ рассматриваются зачастую либо эмпирически, либо в очень упрощенном виде [6-8].

В настоящей работе представлен обзор результатов исследований лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН [9-19], направленных на создание технологии выделения отдельных компонентов по выделению РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) из растворов, образующихся в результате переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и облученных мишеней. В целом эта работа включает разработку математических моделей процессов, протекающих при разделении многокомпонентных систем методом ВКХ, выбор оптимальных сорбентов и исследование параметров системы, лабораторное экспериментальное исследование процессов разделения, расчет и разработка многоступенчатых установок для выделения и разделения РЗЭ и ТПЭ.

### Математическое описание вытеснительной комплексообразовательной хроматографии

Авторами данной статьи разработано математическое описание систем комплексообразовательной хроматографии в общем виде. Блок - схема алгоритма расчетов представлена на рис. 1.

Состав элюента в общем виде характеризуется следующим уравнением материального баланса:

$$n_A \tilde{A}_p + n_B \tilde{B}_p + O\tilde{H} + n_S \tilde{S} = \tilde{H}_p + \tilde{D}_p, \quad (1)$$

где  $\tilde{A}_p$  - общая концентрация комплексообразующего вещества;  $\tilde{B}_p$  - второго комплексообразующего вещества или буферной добавки;  $\tilde{S}$  - добавки соли минеральной кислоты,  $\tilde{H}_p$  - водорода;  $\tilde{D}_p$  - иона-вытеснителя;  $n_A, n_B, n_S$  - основности кислот.



Рис. 1. Принципиальная блок - схема моделирования ВКХ

$$\tilde{A}_p = Y_A[A], \quad (2) \quad \tilde{B}_p = Y_B[B], \quad (3) \quad \tilde{A}_{c_p} = Y_{Ac}[Ac] \quad (4) \quad \tilde{D}_p = [D], \quad (5)$$

$$\tilde{H}_p = Z_A[A] + Z_B[B] + [H], \quad (6)$$

где  $[H]$ ,  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[OH]$ ,  $[D]$  - концентрации свободных ионов в растворе;  $Y, Z$  - функции ионов водорода.

$$O\tilde{H}_p = [OH] = \frac{K_W}{[H]}, \quad (7)$$

где  $K_W$  - ионное произведение воды.

При применении в качестве вытеснителя аммония необходимо использовать уравнения:

$$\tilde{D}_p = N\tilde{H}_{4p} = [NH_4^+] + [NH_4OH] = [NH_4](1 + K_{NH_4OH}[OH]), \quad (8)$$

$$O\tilde{H}_p = [OH^-] + [NH_4OH] = [OH](1 + K_{NH_4OH}[NH_4]), \quad (9)$$

где  $K_{NH_4OH}$  - константа устойчивости.

Функции ионов водорода  $Y, Z$  определяются в общем виде с помощью соотношений:

$$Y = \sum_{i=0}^{n+1} [H]^i \cdot \prod_{j=0}^i K_j, \quad (10)$$

$$Z = \sum_{i=0}^{n+1} i[H]^i \cdot \prod_{j=0}^i K_j, \quad (11)$$

где  $K_j$  - ступенчатые константы протонирования,  $K_0=1$ .

Для простоты написания формул здесь и в дальнейшем заряды свободных ионов и ионов комплексных соединений опущены.

Физико-химические системы ВКХ в общем виде описываются математической системой нелинейных уравнений, включающей в себя уравнения материального баланса, электронейтральности, уравнения функциональных связей комплексообразования и ионного обмена, а также для индивидуальных зон каждого

из разделяемых элементов рекуррентные соотношения, характеризующие режим параллельного переноса:

$$\frac{\bar{M}}{M_p} = \frac{\bar{D} - \bar{D}_0}{D_p - \tilde{D}_p} = \frac{\bar{H} - \bar{H}_0}{H_p - \tilde{H}_p} = \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{A_p - \tilde{A}_p} = \frac{\bar{D}_0}{\tilde{D}_p}, \quad (12)$$

где  $\tilde{D}_p, \tilde{H}_p, \tilde{A}_p; \bar{D}_0, \bar{H}_0, \bar{A}_0$  - исходные концентрации вытеснителя, водорода и комплексона в зоне элюента: с волной - в жидкой фазе, с чертой - в твердой фазе;  $\bar{M}, \bar{D}, \bar{H}, \bar{A}$  - рассчитываемые концентрации ионов металла, вытеснителя, водорода, комплексона в твердой фазе;  $M_p, D_p, H_p, A_p$  - общие концентрации ионов металла, вытеснителя, водорода, комплексона в жидкой фазе зоны каждого элюируемого элемента.

$$M_p = [M] + [MA] + 2[M_2A] + [MHA] + [MA_2] + \dots, \quad (13)$$

$$A_p = Y_A[A] + [MA] + [M_2A] + [MHA] + 2[MA_2] + \dots, \quad (14)$$

$$\tilde{B}_p = Y_B[B], \quad (15)$$

$$H_p = [H] + Z_A[A] + Z_B[B] + [MHA] + \dots, \quad (16)$$

$$Q = n_M \cdot \bar{M} + \bar{D} + \bar{H} + l^* \bar{A}, \quad (17)$$

где  $n_M$  - валентность металла.

$$\bar{A} \equiv \overline{H_{n+l}A}, \quad (18)$$

$$l^* = \frac{\sum l \cdot \overline{H_{n+l}A}}{\sum \overline{H_{n+l}A}}, \quad (19)$$

где  $l$  - количество аминогрупп в комплексоне, для ДТПА от 1 до 3.

Основное уравнение, которое связывает комплексообразование и ионный обмен, т.е. закомплексованность металла ( $P_M$ ), зависит от констант ионного обмена с вытеснителем  $K_{M-D}$  и концентрации вытеснителя в элюенте:

$$P_M = \frac{M_p}{[M]} = K_{M-D} \cdot \left( \frac{Q}{\tilde{D}_p} \right)^{n_M-1}, \quad (20)$$

где  $n_M$  - заряд иона металла;  $[M]$  - концентрация свободного иона металла;

$Q$  - ёмкость катионита, г-экв/дм<sup>3</sup>;  $K_{M-D}$  - концентрационная константа ионного обмена, т.е. концентрационный коэффициент равновесия.

#### Выбор оптимальных сорбентов и исследование параметров системы

В методе ВКХ в качестве сорбента используется сильноокислотный катионит с активными сульфогруппами. В настоящее время многочисленные российские и иностранные компании производят такие сульфокатиониты различного предназначения: для водоподготовки, для хроматографии, для биотехнологий.

Было проведено исследование [20] сорбционных свойств некоторых из выпускаемых в настоящее время сорбентов с целью выбора оптимальных марок катионитов для выделения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ методом ВКХ. В процессе работы были исследованы образцы сульфокатионитов, которые могут быть разделены на 3 группы (табл. 1). Группа 1 - монодисперсные сорбенты для водоподготовки с размером 0.5-0.7 мм: Dowex C600H, Dowex 650CH, Dowex 750C, Amberlite IRN77, 97, КУ-2x8. Группа 2 - мелкодисперсные сорбенты для хроматографии с размером частиц 0.125-0.3 мм: Purolite PCR642H, Amberlite

CR1320K, Amberlite CR1310Na, КУ-2х4, КУ-2х8 и Purolite PCR833. Группа 3 – сорбенты с поверхностными сульфогруппами: Purolite SST60, Purolite SST80ΔL.

Таблица 1. Марки исследованных сульфокатионитов

Марка катионита	Количество ДВБ, % масс.	Размер зерен, мм	Ёмкость, мг-экв/см <sup>3</sup>
Purolite PCR642H	-	0.295-0.335	1.5
AmberliteCR1310Na	-	0.28-0.32	1.56
AmberliteCR1320K	-	0.31-0.35	1.61
КУ-2х4 мд (Токем)	4	0.27	1.18
КУ-2х8	8	0.125-0.25	1.57
Токем 308	8	0.22	1.93
PurolitePCR 833	-	0.18-0.3	1.66
Dowex 750C	-	0.75	2.03
Dowex 650CH	-	0.65	1.86
Dowex C600H	-	0.6	1.8
КУ-2х8 мд (Токем)	8	0.4-0.55	1.64
AmberliteIRN99	-	0.3-0.85	2.19
AmberliteIRN97	-	0.525	2.19
AmberliteIRN77	-	0.65	1.78
Purolite SST80ΔL	-	0.3-1.2	2.03
Purolite SST60	-	0.3-1.2	1.59

Для улучшения механической и осмотической прочности сорбентов 1-ой группы, используемых в водоподготовке, при синтезе вводят модифицирующую добавку - третий мономер, что приводит к образованию более жестких структур, как и в сильноштитых сорбентах.

Результаты разделения РЗЭ на исследуемых сорбентах представлены в табл.2 и на рис. 2-4. Исследование проводили на примере разделения Но и Nd с использованием двух последовательно соединенных стеклянных термостатированных при 70°C колонн с площадью сечения 0.3 см<sup>2</sup> и высотой 43 и 70 см. Скорость элюирования 4 см<sup>3</sup>/мин·см<sup>2</sup> поперечного сечения колонны. Число полос разделения, представляющее собой отношение объема сорбента в форме удерживающего иона к объему сорбента, занятого разделяемой смесью,  $\nu=3$ .

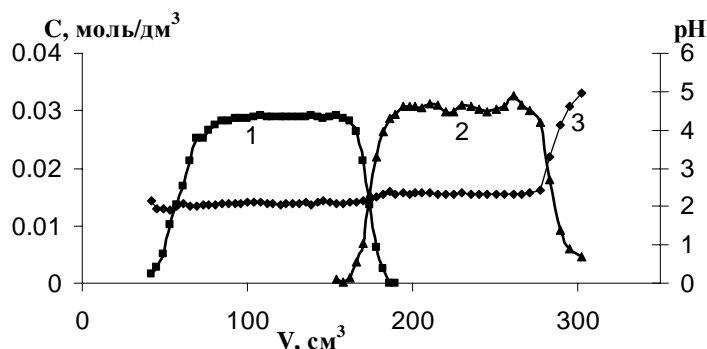


Рис. 2. Разделение Но (1) и Nd (2) на катионите Токем-308 0.22 мм в Н<sup>+</sup>-форме с помощью 0.05 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА; 3 - значения pH в элюатах

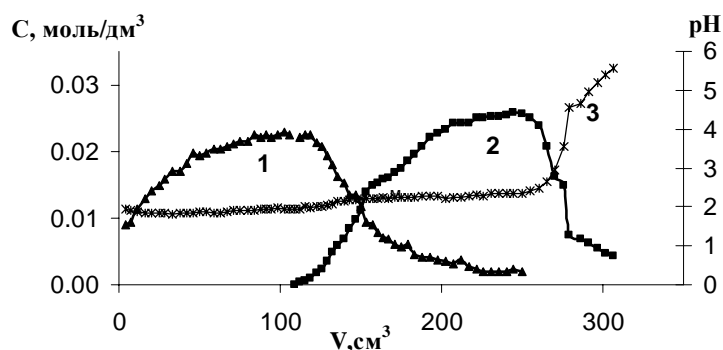


Рис. 3. Разделение Ho (1) и Nd (2) на катионите Dowex 650CH (0.65 мм) в  $H^+$ -форме с помощью 0.05 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА; 3 - значения pH в элюатах

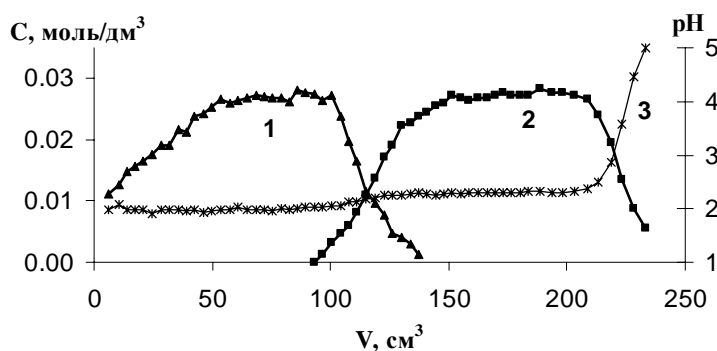


Рис. 4. Разделение Ho (1) и Nd (2) на катионите Purolite SST80DL (0.3-1.2 мм) в  $H^+$ -форме с помощью 0.05 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА; 3 - значения pH в элюатах

Таблица 2. Влияние констант ионного обмена на состав твердой и жидкой фаз в зонах разделяемых элементов

Катионит	$K_{Na-H}$	$K_{Me-Na}^*$		Параметры	Ho (ТПЭ)		Nd	
		Ho	Nd		расчет	экспе- римент	расчет	экспе- римент
1	2	3	4	5	6	7	8	9
КУ-2x8	1.4	100	165.4	pH	1.91	1.96	2.26	2.22
				Mr, (моль/дм <sup>3</sup> )	0.0332	0.0304	0.0313	0.0295
				$\bar{x}_M, \%$	63.8	58.2	60.1	56.6
				$\bar{x}_D, \%$	23.5		36.4	
				$\bar{x}_H, \%$	5.61		2.50	
Amberlite IRN77	1.068	161.7	243.2	pH	1.89	1.94	2.30	2.29
				Mr, (моль/дм <sup>3</sup> )	0.0260	0.0226	0.0301	0.0248
				$\bar{x}_M, \%$	49.9	43.4	57.9	47.7
				$\bar{x}_D, \%$	16.9		37.9	
				$\bar{x}_H, \%$	7.70		3.00	
				$\bar{x}_A, \%$	25.5		1.3	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dowex 650CH	0.644	1139	1449	pH	2.11	1.94	2.51	2.35
				Mr, (моль/дм <sup>3</sup> )	0.0230	0.0224	0.0266	0.0258
				$\bar{x}_M$ , %	44.1	43.1	51.2	49.5
				$\bar{x}_D$ , %	27.3		44.9	
				$\bar{x}_H$ , %	7.76		3.06	
$\bar{x}_A$ , %	20.9			0,88				

где pH, Mr – значение pH и концентрация вымываемых элементов на выходе из колонки;  $\bar{x}_M$ ,  $\bar{x}_D$ ,  $\bar{x}_H$ ,  $\bar{x}_A$  – состав твердой фазы ионов РЗЭ, вытеснителя, водорода и комплексона в процентах от емкости, соответственно.

Как следует из экспериментальных данных, для мелкодисперсных сорбентов наблюдали эффективное разделение РЗЭ, минимальный объем зоны смешивания и наличие ярко выраженного «плато» на выходной кривой элюирования (рис. 2, табл. 2). РЗЭ вымывались с концентрацией около 5 г/дм<sup>3</sup> (Но ~5 г/дм<sup>3</sup>, Nd ~ 4.5 г/дм<sup>3</sup>), во всех случаях (как для различных элюентов, так и для разных удерживающих ионов) концентрация Но выше, чем концентрация Nd. В то же время для сорбентов 1-ой группы с жесткими структурами, предназначенных для водоподготовки, при разделении на катионите в Н<sup>+</sup>- форме наблюдается большой объем зоны смешивания РЗЭ, сильное размытие задних фронтов, вследствие чего не всегда образуется «плато» на кривой вымывания (рис. 3, табл. 2). На сорбентах с жесткими структурами увеличиваются на порядок константы ионного обмена для разнозарядных ионов и уменьшаются для равнозарядных [21, 22]. Для лёгких РЗЭ это приводит к уменьшению концентраций в элюатах и, соответственно, уменьшению заполнения. А уменьшение констант Na-H приводит к многократному возрастанию доли сорбированного комплексона в зоне тяжелых РЗЭ и ТПЭ. Поэтому концентрация этих элементов в обеих фазах уменьшается еще в большей степени, что приводит к ухудшению разделения (рис. 3).

Особое место занимают сорбенты с поверхностно-активными группами (Purolite SST80ΔL, Purolite SST60). Несмотря на крупный размер частиц (0.3-1.2 мм), разделение на данных образцах достаточно эффективно (рис. 4) вследствие расположения активных групп во внешней ионообменной оболочке сорбента.

#### Изменение порядка элюирования двух- и трехзарядных ионов

В качестве удерживающих ионов в методе ВКХ для разделения РЗЭ и ТПЭ обычно используются ионы цветных металлов Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. В исходных растворах радиохимического производства могут также присутствовать ионы Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> в виде химических примесей.

При изменении состава элюента может меняться порядок вымывания двух- и трехвалентных элементов. Изменение селективности или порядок вымывания элементов определяется типом изотермы ионного обмена.

Главная сложность при расчетах изотерм: одновременное присутствие в зоне каждого компонента различных ионов: вытеснителя D<sup>+</sup>, водорода H<sup>+</sup>, лиганда [H<sub>i</sub>A]<sub>i</sub>. Условие, которое позволяет построить парциальную изотерму ионного обмена, как проекцию многомерной изотермы, также является режим параллельного переноса, но для сумм концентраций разделяемых элементов M<sub>a</sub> и M<sub>b</sub> в обеих фазах.

Если задаться мольными долями свободных ионов металлов  $x_{M_a}$  и  $x_{M_b}$  в растворе, то решение новой системы проводится аналогичным способом, как и для зон индивидуальных элементов.

$$\frac{n_{M_a}\bar{M}_a + n_{M_b}\bar{M}_b}{n_{M_a}M_{a_p} + n_{M_b}M_{b_p}} = \frac{\bar{M}^*}{M_p^*} = \frac{\bar{D} - \bar{D}_0}{D_p - \bar{D}_p} = \frac{\bar{H} - \bar{H}_0}{H_p - \bar{H}_p} = \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{A_p - \bar{A}_p} = \frac{\bar{D}_0}{\bar{D}_p} \quad (21)$$

$$x_{M_a} = \frac{[M_a]}{[M_a] + [M_b]} \quad (22)$$

$$x_{M_b} = \frac{[M_b]}{[M_a] + [M_b]} \quad (23)$$

При образовании моноядерных комплексов состава  $MA$ ,  $MA_2$  полное обращение селективности из выпуклой изотермы в вогнутую и наоборот происходит через область равной селективности при коэффициенте разделения:  $\alpha_{M_b-M_a} = 1$ . На рис. 5 представлены рассчитанные изотермы ионного обмена Ho-Zn для элюента 0.392 моль/дм<sup>3</sup> нитрилтриацетата натрия (НТА), содержащего различные количества (от 0 до 3.25 моль/дм<sup>3</sup>) ацетата натрия (Ac).

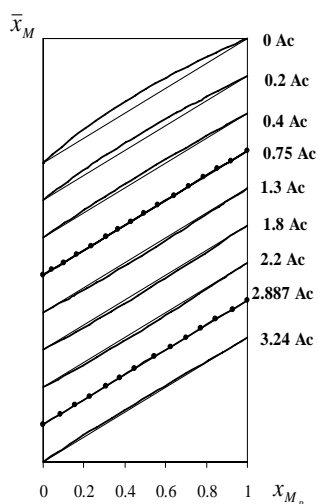


Рис. 5. Изменение изотерм ионного обмена Ho-Zn при использовании элюента 0.392 моль/дм<sup>3</sup> нитрилтриацетата натрия (НТА) в зависимости от содержания ацетата натрия (Ac) в элюенте

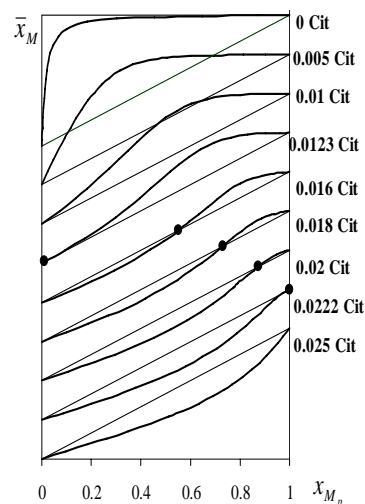


Рис. 6. Изменение изотерм ионного обмена Ho-Zn при использовании элюента 0.02545 моль/дм<sup>3</sup> диэтиленetriаминпентаацетата натрия (ДТПА), содержащего различные количества (от 0 до 0.025 моль/дм<sup>3</sup>) лимонной кислоты (Cit) в зависимости от содержания Cit

Для протонированных комплексов ДТПА с двухвалентными цветными металлами  $K_{MHA}$  на 2-3 порядка выше, чем с ТПЭ и РЗЭ [23]. Ведение буферных добавок повышает pH элюатов и уменьшает  $\alpha_{Ln^{3+}-Me^{2+}}$ . Полное обращение селективности соответствует переходу изотермы из выпуклой в вогнутую через S-образную (рис. 6). Точка пересечения изотермы с диагональю соответствует условию:  $\alpha_{M_b-M_a} = 1$ .



Для биядерных комплексов  $M_2A$  изменение селективности носит сложный характер. Увеличение концентрации вытеснителя увеличивает долю  $M_2A$  в системе. При этом происходит частичное обращение селективности при переходе изотермы из выпуклой в  $\sigma$ -образную. Переход сопровождается появлением смешанных изотерм переменного типа, имеющих 2 точки пересечения с диагональю:  $\alpha_{Mb-Ma} = 1$  (рис. 7).

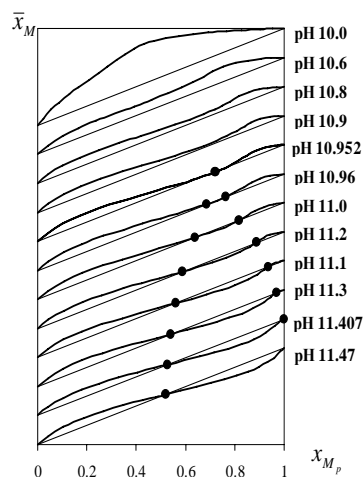


Рис. 7. Изменение изотерм ионного обмена Eu-Zn при использовании элюента  $0.02545 \text{ моль/дм}^3$  ДТПА с повышенным рН в зависимости от значений рН

#### Применение подвижных интеркаляторов

Важнейшим практическим следствием влияния комплексообразования на селективность является возможность применения подвижных интеркаляторов, которые, вклиниваясь между зонами разделяемых элементов, меняют порядок вымывания относительно РЗЭ и ТПЭ.

При использовании интеркаляторов возможно:

- получать элементы высокой степени радиохимической чистоты,
- выделять препараты РЗЭ и ТПЭ с выходом, близким к 100%,
- решить важную задачу разделения больших и малых количеств РЗЭ и ТПЭ

при препаративном выделении микрокомпонента из макроколичества мишени или для глубокого аффинажа макрокомпонента от микроколичеств радиохимических примесей.

При разделении тяжелых РЗЭ, Cf, Вк, См элюентами на основе ДТПА наиболее подходящим интеркалятором является Zn. В отсутствие интеркалятора микрокомпонент Cf не образует собственной полосы и вымывается на переднем фронте зоны макрокомпонента Но (рис. 8). На рис. 9 представлено разделение тройной смеси элементов См-Cf-Вк с использованием интеркалятора Zn.

Однако для Am, Eu, легких РЗЭ и Zn не происходит обращения селективности из-за образования  $\sigma$ -образных изотерм. Для разделения этих элементов можно использовать  $Cd^{2+}$ , константы устойчивости биядерных комплексов которого с ДТПА более чем на порядок ниже, чем для Zn [23], и их влияние незначительно. Поэтому порядок вымывания Cd с Am и РЗЭ зависит только от изменения рН элюатов. Соответствующим подбором состава элюента всегда можно найти условия, когда Cd выполняет роль интеркалятора между Am и Eu, а также практически между любой парой легких РЗЭ (рис. 10, 11).

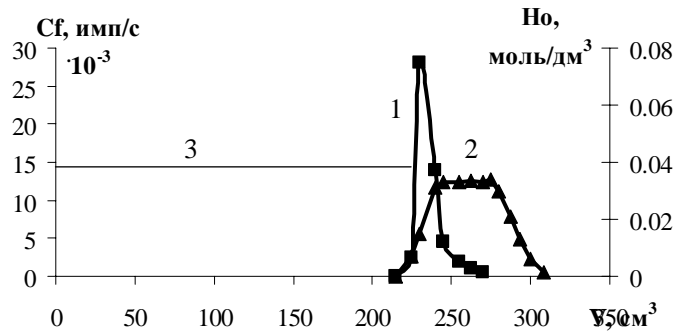


Рис. 8. Кривые вымывания Cf (1) и Ho (2), имитирующего Cm, с катионита КУ-2 в  $Ni^{2+}$  (3) - форме раствором 0.025 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА, содержащим 0.005 моль/дм<sup>3</sup> лимонной кислоты, рН=7.7

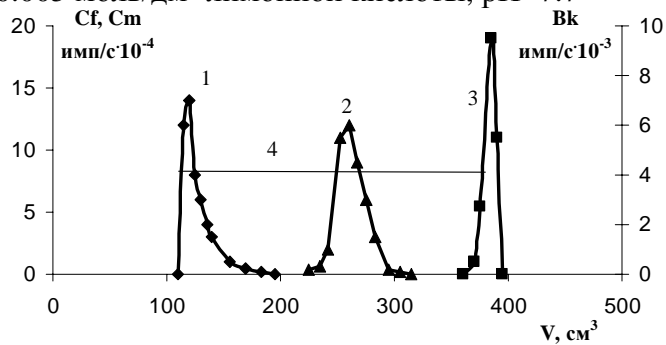


Рис. 9. Разделение смеси 15.2 мкг Cf-249, 8.8 мкг Bk-249 и 2.1 мг Cm-244 на катионите КУ-2 в  $H^+$  - форме с помощью градиентного элюирования (0.025 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА с рН 6.9; затем 0.025 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА и 0.01 моль/дм<sup>3</sup> лимонной кислоты с рН 7). Измерения Cf, Cm, Am проводили по  $\gamma$ -счету, Bk – по  $\beta$ -счету; 1 - Cf, 2 - Bk, 3 – Cm+Am, 4 - Zn

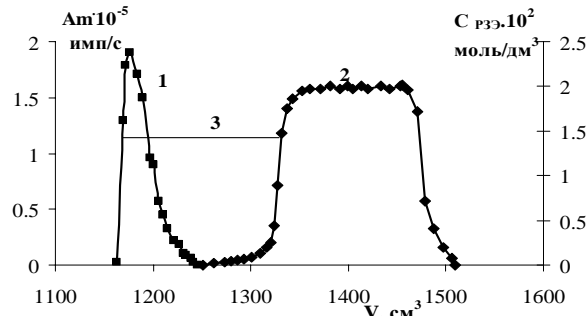


Рис. 10. Разделение Am (1) и Eu (2) в присутствии 600 мг Cd (3) на катионите КУ-2 раствором 0.025 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА, содержащим 0.00075 моль/дм<sup>3</sup> лимонной кислоты.  $v=5.0$

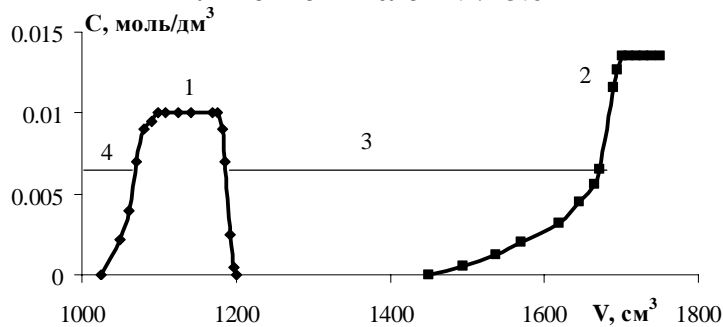


Рис. 11. Разделение Nd (1) и Pr (2) в присутствии Cd (3) элюентом, содержащим 0.0125 моль/дм<sup>3</sup> ДТПА и 0.0087 моль/дм<sup>3</sup> лимонной кислоты, на катионите КУ-2 в  $Ni^{2+}$  (4) – форме.

В присутствии Cd и Y удается выделить Sm-151 (рис. 12) с содержанием радиохимических примесей  $<5$  Бк/мг, что соответствует масс.% :  $1.2 \cdot 10^{-8}$  - для Cm-244;  $3.9 \cdot 10^{-6}$  - для Am-241;  $1.4 \cdot 10^{-9}$  - для Pm-147.

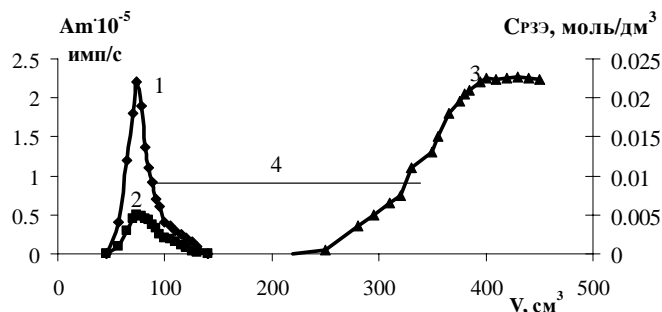


Рис. 12. Разделение Am (1) и Sm (3) в присутствии Eu (2) с помощью элюента, содержащего 0.025 моль/дм³ ДТПА и 0.0055 моль/дм³ лимонной кислоты, на КУ-2 в Ni<sup>2+</sup> – форме в присутствии интеркалятора Cd (4),.

#### Разработка промышленных методов выделения радионуклидов из растворов, полученных после переработки ОЯТ, методом ВКХ

Конечной целью и главной сферой применения теоретических расчетов и экспериментальных исследований явилась разработка промышленных методов выделения целого ряда радионуклидов методом ВКХ. Одним из основных источников получения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ являются растворы, полученные после переработки ОЯТ. Из этих растворов после проведения оксалатного осаждения и последующей разварки оксалатов (растворения и разрушения путем кипячения с азотной кислотой с последующей ее отгонкой) получают концентрат, служащий исходным сырьем для выделения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ.

Для проведения работ по выделению радионуклидов на ФГУП «Маяк» был смонтирован ряд хроматографических установок.

Для выделения индивидуальных препаратов Cm-244, Am-241,243 и Pm-147 и получения концентратов радионуклидов РЗЭ для последующего глубокого аффинажа служит установка общим объемом 282 л, состоящая из 8 хроматографических колонн высотой 2.5 м переменного сечения, см<sup>2</sup>: 500, 320, 170, 76, 34, 17, 5, 2.

Поскольку в исходном концентрате содержание Am-241,243 и Cm-244, по сравнению с примесными элементами, незначительно (весовое соотношение составляет 1:250), была предложена 2-х стадийная хроматографическая схема. Первая стадия – грубая очистка с использованием 4-5 колонн с накоплением фракции целевых компонентов, на которой могут применяться элюенты с повышенной концентрацией вытеснителя, которые не обеспечивают высокоэффективного разделения, но значительно ускоряют процесс: ДТПА с повышенным pH > 8, а также смесь ДТПА и НТА. На этой стадии происходит сброс основной массы примесей. Вторая стадия - глубокая очистка накопленных фракций Am-241,243 и Cm-244. В качестве элюента использовался раствор 0.05 моль/дм³ ДТПА с pH 7-8. Разделение проводили на катионите в Ni-форме. Было проведено восемь операций грубой очистки и собрано 675 л элюата с содержанием Am-241, 243 - 995 мг/дм³, а Cm-244 – 41.8% к активности Am-241. Полученные коэффициенты очистки приведены в табл. 3. Как следует из приведенных данных, на стадии обогащения происходит значительный сброс примесных элементов, т.е происходит избавление от основной массы примесей. Глубокую очистку Am-241,243 и Cm-244 проводили с использованием 6 колонн.

В результате проведенных операций аффинажа было получено 3 партии препарата Am-241, 243, содержащие Cm-244, отвечающие техническим требованиям. При этом происходит частичное разделение Cm и Am (табл. 4). Суммарное количество выделенного Am составило 700 г, из них 262 г содержали от 3.2 до 24.4 г юрия. Общее количество выделенного Cm составило 21.85 г. Состав готового препарата приведен в табл. 4.

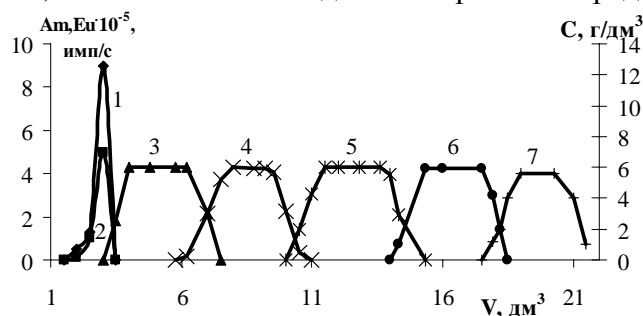
Таблица 3. Состав обогащенного сырья

Элемент	Отношение Am:Me		Коэффициент очистки $K_{оч}$
	В исходном растворе	В обогащенном концентрате	
Am : прим.элементы	1:250	1:4.2	60
Am:РЗЭ	1:50	1:1.9	26
Am:Al	1:108	1:1.3	83

Таблица 4 . Состав препарата Am-241,243

Количество Am, г	Содержание Cm-244, % масс. к Am-241	Содержание посторонних $\gamma$ -излучателей, % по активности
34.46	24.4	<0.05
130	7-8	<0.05
98.68	3.2	<0.05

Для глубокого аффинажа Рm используется установка общим объемом 2.03 л, содержащая 7 хроматографических колонн высотой 80 см и сечением, см<sup>2</sup>: 7; 7; 4.5; 3.5; 2; 0.8 и 0.3. Требования к препарату прометия (ТУ) - содержание радиоактивных  $\alpha, \gamma$ -примесей  $10^{-6}$  % по активности, что соответствует % по массе: Am-241 -  $10^{-4}$ ; Cm-244 -  $10^{-6}$ ; Eu-154, 155 -  $10^{-4} - 10^{-6}$ . Выделение прометия представлено на рис. 13.

Рис. 13. Элюирование Рm-147 (4) 0.05 моль/дм<sup>3</sup> раствором ДТПА на катионите КУ-2; 1 - Am; 2 - Eu; 3 - Sm; 5 - Nd; 6 - Pr; 7 - Ce.

В табл. 5 приведены примеры использования метода ВКХ в радиохимии для выделения радионуклидов РЗЭ, ТПЭ, Sr-90, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Таблица 5. Выделение радионуклидов с использованием метода ВКХ

Исходное сырьё	Выделяемые радионуклиды	Реагенты, особенности процесса	Основные лимитируемые примеси	Литература	Использование
1	2	3	4	5	6

1	2	3	4	5	6
Облученные мишени	Gd-153	Трилон Б, градиентное элюирование, ЭДТА, лимонная кислота, интеркалятор $Cd^{2+}$	Eu-152	[9, 10]	РИИИ, медицина
	Cf-252. Вк-249	ДТПА, лимонная кислота, интеркаляторы $Cd^{2+}, Zn^{2+}$	Cm-244	[11, 12]	РИИИ, ИБН, стартовые материалы, медицина
	Ho-163	Трилон Б, градиентное элюирование	Er	[13, 14]	физика нейтрино
Плутоний оружейный. ВФ	Am-241	ДТПА, НТА, лимонная кислота, интеркаляторы: $^{3+}Al, ^{3+}Cr, ^{2+}Zn$	РЗЭ, Pb, Cd	[15]	РИИИ, ИБН, стартовый материал
Отработавшее ядерное топливо	Cm-(241-246)	ДТПА, циклы с накоплением	Am-241,243	[16]	стартовый материал
	Cm-244	ДТПА, лимонная кислота, 60 атм.	Am-241,243	[16]	РИИИ, ИБН, РИТ, стартовый материал
	Am-241,243	ДТПА, НТА, лимонная кислота	Cm-244, Eu-154,155	[16]	ядерное топливо
	Sm-151 (Eu-151)	ДТПА, лимонная кислота	Cm-244, Am-241,243 Eu-154,155, Ce-144, Pm-147	[17]	Мессбауэровская спектроскопия
	Pm-147	ДТПА, НТА, уксусная кислота, интеркаляторы: $Sm^{3+}, Nd^{3+}$	Cm-244, Am-241,243 Eu-154,155, Ce-144	[18]	РИИИ, РИТ, люминофоры
	Sr-90 - Y-90	ЭДТА	Ca, Ba, Mg, радионуклиды РЗЭ	[19]	РИИИ

где РИИИ – радиоактивный источник ионизирующего излучения, РИТ радиоактивный источник тока, ИБН – источник быстрых нейтронов.

### Заключение

Разработанные способы легли в основу радиохимических технологий выделения и очистки радионуклидов РЗЭ и ТПЭ методом ВКХ. Создан ряд действующих промышленных установок, которые полностью обеспечивают потребности внутреннего и международного рынка таких радионуклидов, как Cm-244; Am-241; Am-241,243; Pm-147; Sr-90 и др.

## Список литературы

1. Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж.Е., Уилрайт Е.Дж. Разделение соседних редкоземельных элементов методом ионного обмена с десорбцией этилендиаминтетрауксусной кислотой. В кн. Редкоземельные металлы. М.: Иностранная литература. 1957. С. 176-178.
2. Физика и химия редкоземельных элементов. Справочник. М.: Металлургия, 1982. С. 267.
3. Wheelwright E.G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. Vol. 31, No 10. pp. 3287-3293.
4. Wheelwright E.J. // *Separation Science and Technology.* 1980. Vol. 15/ No 4. pp. 783-798.
5. Harbour R.M., Hale W.H., Burney, Love J.T. // *Atomic Energy Review.* 1972. Vol. 10. No 3. pp. 379-399.
6. Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж.Е. // В кн.: Редкоземельные металлы. М.: Иностранная литература. 1957. С. 202-215.
7. Hagivara Z., Oki H. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32. No 1. pp. 291-307.
8. Kogan L., Ratner R. // *J. Chromatography.* 1971. Vol. 62. No. 3. pp. 449-457.
9. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Пешков А.С. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. № 2. С. 140-141.
10. Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В. // *Радиохимия.* 1995. Т. 37. № 6. С. 522-527.
11. Фирсова Л.А. и др. // *Радиохимия.* 1990. Т. 32, № 4. С. 79-83.
12. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // *Радиохимия.* 1996. Т. 38, № 5. С. 434-437.
13. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Чиндацкий В.А. // В сб. *Теория и практика сорбционных процессов.* 1997. Вып. 22. С. 154-161.
14. Фирсова Л.А. и др. // *Журн. физ. химии* 1997. Т. 71, № 11. С. 2060-2062.
15. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40, № 2. С. 125-127.
16. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. № 1. С. 60-63.
17. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40, № 2. С. 132-135.
18. Гелис В.М., Маслова Г.Б., Чувелева Э.А. // *Радиохимия.* 1998, Т. 40, № 1, С. 55-59.
19. Маслова Г.Б. и др. // *Радиохимия.* 2000. Т. 42. № 2. С. 150
20. Гелис В.М. и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы.* 2014. № 1(76). С. 81-92
21. Трёмийон, Б. Разделение на ионообменных смолах: монография. М.: Мир, 1967. 432 с.
22. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена: монография. М.: Изд. иностранной литературы. 1962. 490 с.
23. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants. V. 1: Amino Acids.* New York and London: Plenum Press. 1974. 495 p.

## References

1. Spedding F.H., Powell J.E., Wheelwright E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, Vol. 76, No 2, pp. 612-613.
2. Fizika i himija redkozemel'nyh jelementov. Spravochnik. M.: Metallurgija, 1982, 267 p. [in Russian].
3. Wheelwright E.G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, Vol. 31, No 10, pp. 3287-3293.
4. Wheelwright E.J., *Separ. Sci. Techn.*, 1980, Vol. 15, No 4, pp. 783-798.
5. Harbour R.M., Hale W.H., Burney, Love J.T., *Atomic Energy Review*, 1972, Vol. 10, No 3, pp. 379-399.
6. Spedding F.N., Powell J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, Vol. 76, No 9, pp. 2550-2557.
7. Hagivara Z., Oki H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, Vol. 32, No 1, pp. 291-307.
8. Kogan L., Ratner R., *J. Chromatography*, 1971, Vol. 62, No 3, pp. 449-457.
9. Haritonov O.V., Chuveleva Je.A., Firsova L.A., Peshkov A.S., *Radiohimija*, 1998, Vol. 40, No 2, pp. 140-141 [in Russian].
10. Chuveleva Je.A., Firsova L.A., Haritonov O.V., *Radiohimija*, 1995, Vol. 37, No 6, pp. 522-527 [in Russian].

11. Firsova L.A. et al., *Radiohimija*, 1990, Vol. 32, No 4, pp. 79-83 [in Russian].
12. Firsova L.A., Chuveleva E.A., Kharitonov O.V., *Radiochemistry*, 1996, Vol. 38, No 5, pp. 407-410.
13. Firsova L.A. et al., V sb.: Teorija i praktika sorbcionnyh processov, 1997, No. 22, pp. 154-161 [in Russian].
14. Firsova L.A. et al., *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 1997, Vol. 71, No 11, pp. 1863-1865.
15. Haritonov O.V., Chuveleva Je.A., Gelis V.M., Firsova L.A., *Radiohimija*, 1998, Vol. 40, No 2, pp. 125-127 [in Russian].
16. Haritonov O.V. et al., *Radiohimija*, 1998, Vol. 40, No 1, pp. 60-63 [in Russian].
17. Haritonov O.V., Chuveleva Je.A., Firsova L.A., *Radiohimija*, 1998, Vol. 40, No 2, pp. 132-135 [in Russian].
18. Gelis V.M., Maslova G.B., Chuveleva Je.A., *Radiohimija*, 1998, Vol. 40, No 1, pp. 55-59 [in Russian].
19. Maslova G.B. et al., *Radiohimija*, 2000, Vol. 42, No 2, pp. 150 [in Russian].
20. Gelis V.M. et al., *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: Materialovedenie i novye materialy*, 2014, No 1(76), pp. 81-92 [in Russian].
21. Tremillon B., *Les Separations par les Resines Echangeuses d'Ions*, Gauthier-Villars-Paris, 1965, 400 p.
22. Helfferich F. *Ionenaustauscher. Grundlagen*, Veriag Chemie GMBH Weinheim Bergstr. 1959. 520 p.
23. Martell A.E., Smith R.M., *Critical Stability Constants. V.1: Amino Acids*. New York and London: Plenum Press, 1974, 495 p.

**Харитонов Олег Викторович** - канд.хим.наук, вед. научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел. 8(499)7430177

**Фирсова Любовь Александровна** - канд.хим.наук, ст. научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Козлитин Евгений Анатольевич** - ст.научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Милютин Виталий Витальевич** - доктор хим.наук, зав.лабораторией ФГБУ Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Кудрявцева Светлана Павловна** - научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Некрасова Наталья Анатольевна** - канд.хим.наук, научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Конonenко Олег Анатольевич** - научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071 Москва

**Kharitonov Oleg V.** - Leading Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

**Firsova Liubov A.** - Senior Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, E-mail: [Lubovfirsova@mail.ru](mailto:Lubovfirsova@mail.ru)

**Kozlitin Evgeny A.** - Senior Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow

**Milyutin Vitaliy V.** - Doctor of Chemical Sciences, Head of Laboratory Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow

**Kudrjajtseva Svetlana P.** - Researcher, Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), 1 Moscow

**Nekrasova Natalia A.** - Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow

**Kononenko Oleg A.** - Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow