

**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“**  
**Факултет по химия и фармация**  
**Катедра Неорганична химия**

---

**Генко Маринов Маринов**

**ПОЛУЧАВАНЕ, РАЗДЕЛЯНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА  
РАДИОАКТИВНИ ИЗОТОПИ ПРИ ИЗСЛЕДВАНЕ НА СЪЕДИНЕНИЯ  
НА РЕДКОЗЕМНИ ЕЛЕМЕНТИ**

**Автореферат**

представен за присъждане на образователна и научна степен „доктор“

Област на висше образование – 4. Природни науки, математика и информатика, Професионално направление – 4.2. Химически науки

**Научни ръководители:** проф. Мария Миланова  
доц. Дмитрий Философов

София, 2018

Дисертационният труд съдържа 120 страници, 45 фигури, 33 таблици и 1 приложение. Цитирани са 149 литературни източника.

Трудът е обсъден и насочен за защита от разширен Катедрен съвет на Катедра Неорганична химия при Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“.

Защитата ще се поведе на ..... 2018 г. от .... ч. в Заседателната зала на Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“, бул. Дж. Баучер №1. Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в .....

# СЪДЪРЖАНИЕ

## Въведение

### I. UTEVA(DP[PP])

I.1. Коефициенти на разпределение на нередкоземни елементи

I.2. Коефициенти на разпределение на редкоземни елементи

*I.2.1. UTEVA(DP[PP])/HNO<sub>3</sub>*

*I.2.2. UTEVA (DP[PP])/HCl.*

*I.2.3. UTEVA(DP[PP])/HClO<sub>4</sub>*

*I.2.4. UTEVA (DP[PP])/HPF<sub>6</sub>*

*I.2.5. UTEVA (DP[PP])/CCl<sub>3</sub>COOH*

I.3. Екстракционна хроматография на редкоземни елементи

*I.3.1. UTEVA(DP[PP])/HNO<sub>3</sub>*

*I.3.2. UTEVA-CCl<sub>3</sub>COOH*

### II. DN(TODGA)

II.1. Коефициенти на разпределение на редкоземни елементи и Ac

*II.1.1. DN(TODGA)/HCl*

*II.1.2. DN(TODGA)CH<sub>3</sub>COOH*

*II.1.3. DN(TODGA)CCl<sub>3</sub>COOH*

*II.1.4. DN(TODGA)HClO<sub>4</sub>*

*II.1.5. DN(TODGA)CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>*

II.2. DN-Екстракционна хроматография на редкоземни елементи

*II.2.1. Елуирание с 0,1 M HCl*

*II.2.2. Елуирание с разтвори на HCl с намаляваща концентрация*

### III. Равновесия в системата метален йон M<sup>n+</sup>/киселина HA/лиганд L

### IV. Приложение на получените резултати за разделянето на РЗЕ.

## Заклучение

## Публикации, свързани с дисертацията

## ВЪВЕДЕНИЕ

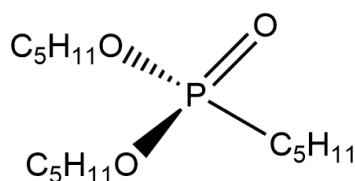
**Литературният обзор** в областта на дисертационното изследване показва:

- Разделянето на редкоземните елементи (РЗЕ) продължава да бъде обект на научно-изследователска дейност. Това е свързано с развитието на методите за разделяне, главно екстракция и йонен обмен, и засяга и разработването на нови екстрагенти и хроматографски смоли. Синтезират се нови органични молекули като екстрагенти при течно-течна екстракция, както и като активни молекули върху хроматографските смоли. Много от тях се разработват целенасочено за разделяне на определени елементи.

- Разработените в последните години нови хроматографски смоли за разделяне на актиноиди, не са изследвани за разделяне на РЗЕ. Оказва се невярно предположението и очакването, че тризарядните РЗЕ ще имат поведение на Ас(III). В същото време доколкото радионуклидите на РЗЕ могат да съпътстват актиноиди в отработеното ядрено гориво, разделянето на двете групи елементи е необходимо и интересно.

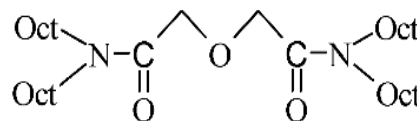
- Радионуклидите на елементите са много удобни за изследване и изучаване на разделянето им, тъй като позволяват регистриране на тяхното присъствие по съответните гама-линии чрез гама-спектрометрия, при това в много малки количества,  $< 10^{-10}$  mol.

**Цел на дисертационния труд** е гама-спектрометрично изследване на сорбционното поведение на редкоземните и някои нередкоземни елементи и актиноиди в хетерогенни системи от водоразтворими соли на техни радионуклиди и смоли UTEVA(DP[PP]) или DN(TODGA) и установяване на възможностите и условията за екстракционно хроматографско разделяне на РЗЕ и отделянето им от нередкоземни примеси.



Дипентил пентилфосфонат,

DP[PP]



N,N,N',N'-тетра-n- октилдигликоламид

TODGA (DN).

По-конкретно поставените **задачи**, свързани с постигането на целта, бяха (i) да се получат радиоактивни изотопи на редкоземни елементи чрез фазотронно облъчване при използване на различни мишени; (ii) да се определят коефициентите на разпределение на РЗЕ върху смолите UTEVA(DP[PP]) и DN(TODGA) в разтвори на различни киселини; (iii) да се приложи екстракционна хроматография за разделяне на някои от получените радионуклиди върху смолите UTEVA(DP[PP]) и DN(TODGA); (iv) да се оцени влиянието

на елуирация агент върху разделянето на радионуклидите на РЗЕ в условията на екстракционна хроматография; (iv) да се определят коефициентите на разпределение на рядкоземните елементи и на някои актиноиди, съпътстващи получаването на рядкоземните радионуклиди, върху UTEVA(DP[PP]) в разтвори на различни киселини.

За определяне на коефициентите на разпределение на елементи върху UTEVA(DP[PP]) са използвани разтвори на киселините:  $\text{HNO}_3$ , с концентрация от 0,01 до 16 М;  $\text{HCl}$  с концентрация от 0,001 до 10 М;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрация от 0,001 до 1 М (Концентрационният интервал на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  е избран на основа на информация от производителя на DP[PP], според която при по-високи концентрации на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  основата на смолата се смива);  $\text{HClO}_4$  с концентрация от 0,01 до 9 М;  $\text{HPF}_6$  с концентрация от 0,01 до 3 М;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с концентрация от 0,01 до 16 М и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  с концентрация от 0,001 до 3 М.

При динамичните експерименти (екстракционна хроматография) със смолата UTEVA(DP[PP]) са използвани киселините  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

За определяне на коефициентите на разпределение на рядкоземните елементи върху смолата DN(TODGA) са използвани киселините:  $\text{HCl}$  с концентрация от 0.001 до 11 М;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с концентрация от 0.01 до 16 М;  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  с концентрация от 0.01 до 3 М,  $\text{HClO}_4$  с концентрация от 0.01 до 8 М.

При динамичните експерименти (екстракционна хроматография) със смолата DN(TODGA) са използвани киселините  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HClO}_4$  и система  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

За получаването на радионуклиди метални мишени са облъчвани със сноп от протони на фазотрон с различна енергия на протонния сноп и с различно време на облъчване. Като мишени са използвани метални пластини от Th, Cu, Ta, Mo и V. Използвана е научната инфраструктура на Лабораторията за ядрени проблеми (ЛЯП) към Обединения институт за ядрени изследвания (ОИЯИ).

Гама-спектрометрична система, Ortec с хоризонтален (p-тип) HPGe детектор и софтуер Samar, е използвана за анализ на радионуклидите. Всички изследвани проби са измервани в една и съща геометрия при измерванията за определяне на коефициентите на разпределение. Относителната грешка за всеки определян пик е по-малка 1%.

Коефициентите на разпределение  $K_d$  са определяни чрез формула, която дава отношението на радиоактивностите, вместо на концентрациите:

$$K_d = \frac{C_{\text{eq1}}}{C_{\text{eq2}}} = \frac{A_0 - A_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}}} * \frac{V}{m}, \text{където } C_{\text{eq1}} \text{ е равновесната концентрация в неподвижната}$$

фаза,  $C_{\text{eq2}}$  е равновесната концентрация в подвижната фаза,  $A_0$  [kBq] е активността на изходния разтвор,  $A_{\text{eq}}$  [kBq] е активността на равновесния разтвор,  $V$  е обемът на равновесния разтвор,  $m$  е масата на смолата.

## I. UTEVA(DP[PP])

### I.1. Коэффициенты на разпределение на нередкоземни елементи

Нередкоземните елементи и киселините, за които са определени коефициентите на разпределение за система UTEVA(DP[PP])/киселини, са обобщени в Таблица 1.

**Таблица 1.** Нередкоземни елементи в системи UTEVA(DP[PP])/киселини, в които са определени коефициенти на разпределение

UTEVA															
Елемент Киселина	In	Te	Ba	Sn	Sr	Sb	Nb	Bi	Fe	Co	Cd	Hf	Zr	Ti	Ag
HNO <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HCl	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×

Чрез прилагане на химична процедура и използване на представената по-горе формула са получени коефициентите на разпределение на радионуклиди, разтворени във водни разтвори на HNO<sub>3</sub>, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при различни концентрации, представени в Таблиците 2, 3 и 4.

**Таблица 2.** Коэффициенты на разпределение  $K_d$  на радионуклиди на нередкоземни елементи в системата UTEVA(DP[PP])/HNO<sub>3</sub>

$K_d$								
HNO <sub>3</sub> [M]	<sup>113</sup> Sn	<sup>85</sup> Sr	<sup>124</sup> Sb	<sup>95</sup> Nb	<sup>207</sup> Bi	<sup>175</sup> Hf	<sup>88</sup> Zr	<sup>110m</sup> Ag
0,01	25,0 ±1,5	< 1	31	73	< 1	31,0 ±0,2	12,0 ±0,1	21,0 ±0,4
0,03	5 ±2,02	< 1	18	10 ±3	< 1	19,00 ±0,04	11,0 ±0,3	13 ±3
0,06	4 ±0,22	< 1	11 ±3	11 ±2	< 1	15,0 ±0,4	6,70 ±0,01	20 ±1
0,1	< 1	< 1	16	15 ±5	< 1	8,30 ±0,03	4,30 ±0,03	23 ±1

0,3	< 1	< 1	61	< 1	3,7 ±1,5	4,10 ±0,02	3,30 ±0,05	4,3 ±0,11
0,6	< 1	< 1	21 ±2	3	10 ±2	3 ±1	4,10±0,01	5,8 ±0,4
1	< 1	< 1	4,5	11	7,1 ±1,5	2,3	7,5	~ 1
3	< 1	< 1	3,8	< 1	1,5 ±0,4	2,20 ±0,02	31,0 ±0,3	3,5 ±0,3
3,6	-	-	~ 1	2,90±0,04	< 1	4,5 ±2,1	43 ±12	2,2 ±0,2
6	< 1	< 1	~ 1	24	< 1	64 ±7	280 ±79	~ 1
8	-	-	~ 1	17,0 ±0,5	< 1	615 ±58	790 ±64	< 1
10	~ 1	< 1	5,3	47	< 1	> 1000	> 1000	< 1

- - не са проведени опити

**Таблица 3.** Коефициенти на разпределение  $K_d$  на радионуклиди за система UTEVA (DP[PP])/ HCl

HCl [M]	$K_d$										
	$^{114m}\text{In}$	$^{121m}\text{Te}$	$^{113}\text{Sn}$	$^{124}\text{Sb}$	$^{95}\text{Nb}$	$^{207}\text{Bi}$	$^{59}\text{Fe}$	$^{109}\text{Cd}$	$^{175}\text{Hf}$	$^{88}\text{Zr}$	$^{44}\text{Ti}$
0,01	< 1	~ 1	29 ±6	16 ±6	34	29,0 ±0,2	~ 1	< 1	210 ±2	77,0 ±0,1	< 1
0,03	< 1	~ 1	4,8 ±0,3	22 ±7	28 ±2	82,0 ±0,4	< 1	< 1	67,0 ±0,5	23,0 ±0,1	< 1
0,06	< 1	~ 1	3,6 ±1,7	21 ±7	14	58,0 ±0,2	< 1	< 1	25,0 ±0,3	12 ±0,3	< 1
0,1	< 1	~ 1	4,30 ±0,05	17 ±7	12	180 ±3	< 1	< 1	8,80 ±0,02	2,40 ±0,03	< 1
0,3	< 1	~ 1	40 ±3	18 ±8	7,6	110 ±1	< 1	< 1	4,40 ±0,03	2,00 ±0,04	< 1
0,6	< 1	~ 1	170 ±25	20 ±7	5,3	70,0 ±0,2	2,5	< 1	~ 1	< 1	< 1
1	3,2 ±1,3	5,1	490 ±6	68 ±21	5,4 ±0,5	31,00 ±0,02	7,5	< 1	< 1	< 1	< 1
3	25 ±2	150 ±1	> 1000	160 ±89	4,6 ±0,8	3,50 ±0,03	120	15,0 ±0,5	< 1	< 1	< 1
3,6	62 ±16	220 ±88	> 1000	250 ±100	36 ±4	< 1	630 ±123	38,0 ±0,3	< 1	< 1	< 1
6	110 ±9	290 ±147	> 1000	350 ±222	700 ±140	< 1	610	16,00 ±0,06	12,0 ±0,1	31,0 ±0,3	1,90 ±0,01
8	39,00	320	850	320	460	-	270	< 1	590	400	2,80

	±0,04	±4	±1	±3	±92		±63		±3	±3	±0,03
10	12 ±3	280 ±122	150 ±24	160	400 ±109	< 1	240 ±60	< 1	> 1000	> 1000	94,0 ±0,3

-- не са проведени опити

**Таблица 4.** Коефициенти на разпределение  $K_d$  на радионуклиди в система UTEVA (DP[PP])/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сивата колона показва елемент, чиито йони образуват слабо разтворими сулфати.

$K_d$								
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [M]	<sup>113</sup> Sn	<sup>124</sup> Sb	<sup>95</sup> Nb	<sup>207</sup> Bi	<sup>59</sup> Fe	<sup>175</sup> Hf	<sup>88</sup> Zr	<sup>44</sup> Ti
0,001	28 ±8	15	50	44,0 ±0,3	4,7 ±1,3	140 ±2	75,00 ±0,06	4,80 ±0,03
0.005	17 ±3	23	38	9,60 ±0,03	3.1 ±1,3	220 ±4	71,00 ±0,02	< 1
0,01	3,9 ±0,2	37	13	6,10 ±0,02	< 1	110 ±2	30,0 ±0,3	< 1
0,05	< 1	73	1,9	< 1	< 1	3,90 ±0,02	1,30 ±0,01	< 1
0,1	~ 1	62	9 ±1	~ 1	< 1	1,30 ±0,02	< 1	< 1
0,3	< 1	30 ±10	3,2 ±0,8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
0,5	< 1	26 ±7	12 ±3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
0,7	< 1	17 ±5	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
0,9	< 1	14 ±6	3,3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
1	< 1	7.8 ±0,2	5,9 ±0,3	~ 1	~ 1	< 1	< 1	< 1

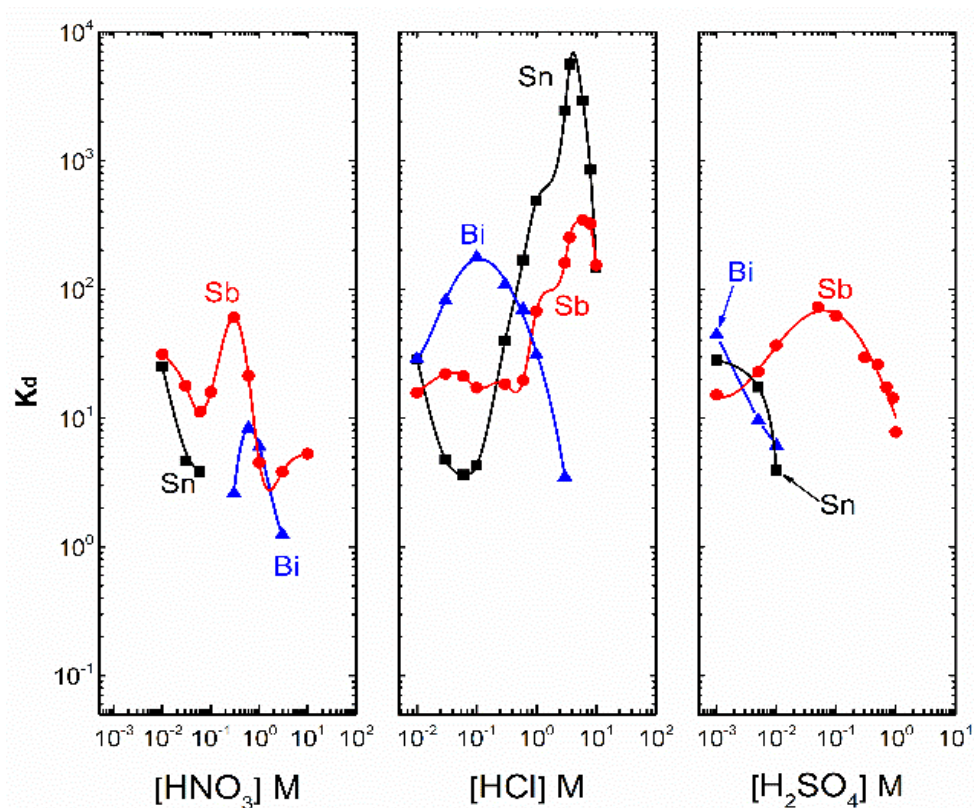
Резултатите показват, че стойностите на коефициентите на разпределение за нередкоземните елементи в система UTEVA/неорганична киселина не показват добре очертана зависимост от вида на киселината, от нейната концентрация, нито от свойствата на атомите на XE (размер, степен на окисление).

Еднакво поведение т.е. отсъствие на сорбция върху UTEVA в HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> среда се наблюдава при M(II), където M=Sr, Ba, Co, Cd, като само Cd(II) показва сорбция в три от изследваните разтвори на HCl (3; 3,6 и 6 M). При еднаква степен на окисление (II) се наблюдават разлики в йонните радиуси (127, 143, 74, 95 pm съответно, при к.ч. б), на основа на които не може да се обясни подобното поведение на йоните.



При M(III), където M=Fe, In, подобно поведение и близки стойности на  $K_d$  се наблюдават в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  среда, независимо от разликите в йонните радиуси (64,5 и 80 pm, съответно, к.ч. б).

В същото време Bi(III) (117, к.ч. б), който в  $\text{HNO}_3$  среда наподобява Sn(IV) (84 pm) и Sb(V) (74 pm), в HCl показва немонотонно изменение на  $K_d$  с нарастване на концентрацията на киселината, а в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  подобно на Sn(IV) и In(III) показва намаляване на  $K_d$  с нарастване на концентрацията на киселината (Фиг. 1).



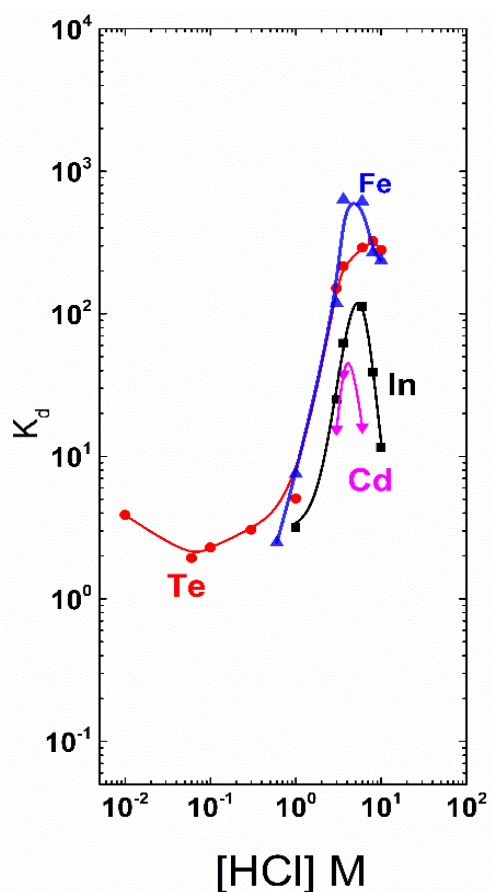
**Фигура 1.** Зависимост на коефициентите на разпределение от концентрацията на киселините за Sn, Sb и Bi върху смола UTEVA (DP[PP]).

Te(IV) подобно на M(II) и M(III) не показва сорбция в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  среда (т.е.  $K_d < 1$ ), а в HCl среда подобно на In(III), стойностите на  $K_d$  минават през максимум с нарастване на концентрацията на киселината (Фиг. 2).

Най-голям е броят на йоните, независимо от тяхната степен на окисление, които се сорбират върху UTEVA в HCl среда.

Добре очертана тенденция се наблюдава в сорбционното поведение на M(IV), Zr и Hf, при които стойностите на  $K_d$  минават през минимум с нарастване на концентрацията на киселината, като максимална сорбция се достига при 8-10 M  $\text{HNO}_3$  и 10 M HCl (Фиг. 3). Имат значителна сорбция върху смолата UTEVA, като максималната стойност на

коэффициентите на разпределение в 10 М разтвор на  $\text{HNO}_3$  е 1000. Близки до тази стойност са стойностите на  $K_d$  в 8 М  $\text{HNO}_3$ , съответно 615 и 790 за Hf и Zr, докато в 6 М  $\text{HNO}_3$  те са 64 и 280, с фактор на разделяне  $\beta_{\text{Zr/Hf}} = 4,38$ . В същото време ако в концентрационния интервал 0,6 – 8 М по-високи стойности на  $K_d$  показват циркониите, то в интервала 0,01 – 0,3 М по-добре се сорбират хафниевите йони. Разделянето на двата йона може да се осъществи в разтвор на 3,6 М  $\text{HNO}_3$ , където факторът на разделяне е  $\beta_{\text{Zr/Hf}} = 9,55$  (Фиг. 3). В система UTEVA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  тези елементи са сред малкото, които показват сорбция, при това в ниските концентрации, 0,001 – 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Фиг. 3). В същото време Ti(IV) показва силно различаващо се поведение, а именно отсъствие на сорбция в  $\text{HNO}_3$ , незначителна в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (само в 0,001 М) и малко по-добра в HCl среда (при 6, 8, и 10 М) (Фиг. 3).

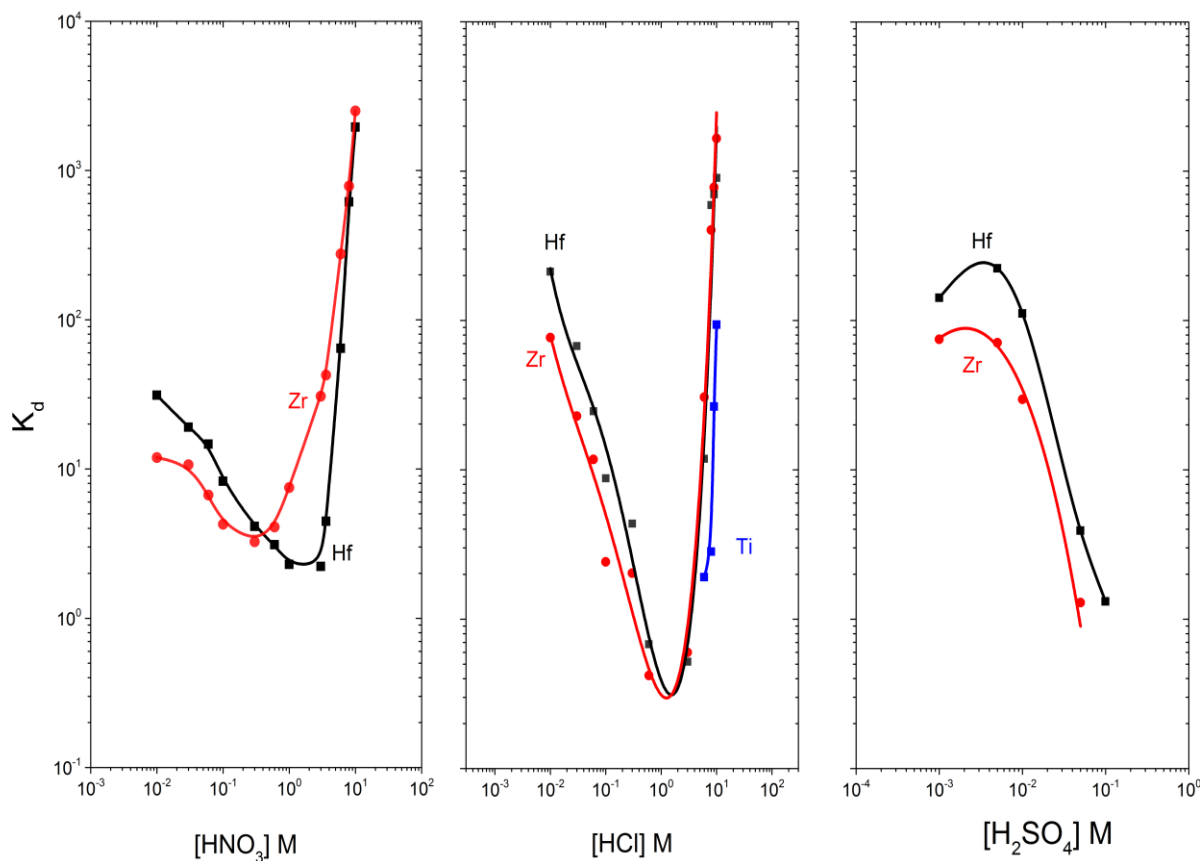


**Фигура 2.** Зависимост на коефициенти на разпределение от концентрацията на HCl киселина за йоните на In, Te, Fe и Cd върху смолата UTEVA (DP[PP]).

M(IV) дори в силно кисела среда могат да образуват хидролизирани химични видове, като се смята, че в сярна киселина са налице  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4]$ ,  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4]^+$  [1], които вероятно имат различно взаимодействието с активната

молекула на смолата и така влияят върху сорбцията или отсъствието на сорбция. Във водни разтвори на HCl се получават  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ , които могат да се свързват с донорни молекули (като активната молекула на UTEVA) [1].

Полимерни частично хидролизирани видове на Zr(IV) се съдържат в кисели разтвори на 1-2 M  $\text{HClO}_4$ ,  $[\text{Zr}_3(\text{OH})_4]^{8+}$ ,  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ , а в 2,8 M HCl химичните видове могат да са и триядрени  $[\text{Zr}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3]^{3+}$  [1]. Ti(IV) има по-малък радиус от Zr(IV) и Hf(IV) и показва различно поведение. Може да се дължи на различна стабилност на споменатите химични форми.



**Фигура 3.** Зависимост на коефициентите на разпределение от концентрацията на  $\text{HNO}_3$ , HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за Ti, Zr и Hf върху смола UTEVA(DP[PP]).

## 1.2. Коефициенти на разпределение на редкоземни елементи

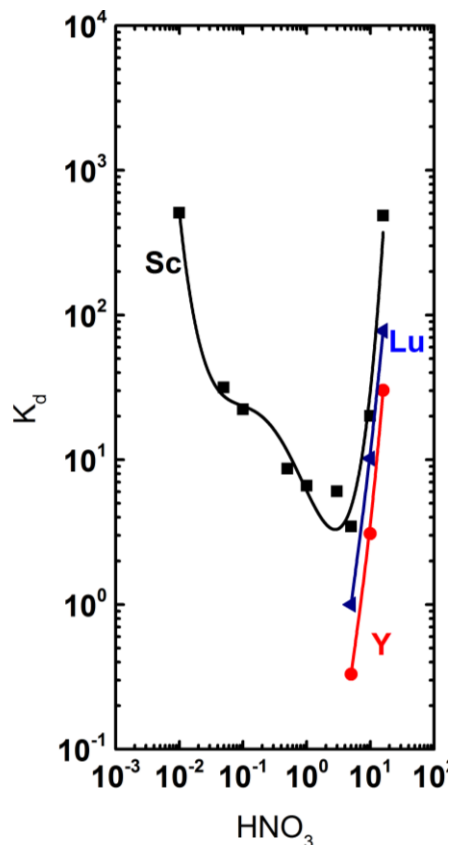
Редкоземните елементи, за които са определени  $K_d$  върху UTEVA(DP[PP]), и киселините, в които са проведени изследванията, са обобщени в Таблица 5.

**Таблица 5.** Редкоземни елементи и киселини за  $K_d$  в UTEVA(DP[PP])/киселини.

UTEVA							
Елемент \ Киселина	Sc	Y	Ce	Eu	Gd	Lu	Ac
HNO <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HCl	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HClO <sub>4</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HPF <sub>6</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CCl <sub>3</sub> COOH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

### 1.2.1. UTEVA(DP[PP])/HNO<sub>3</sub>

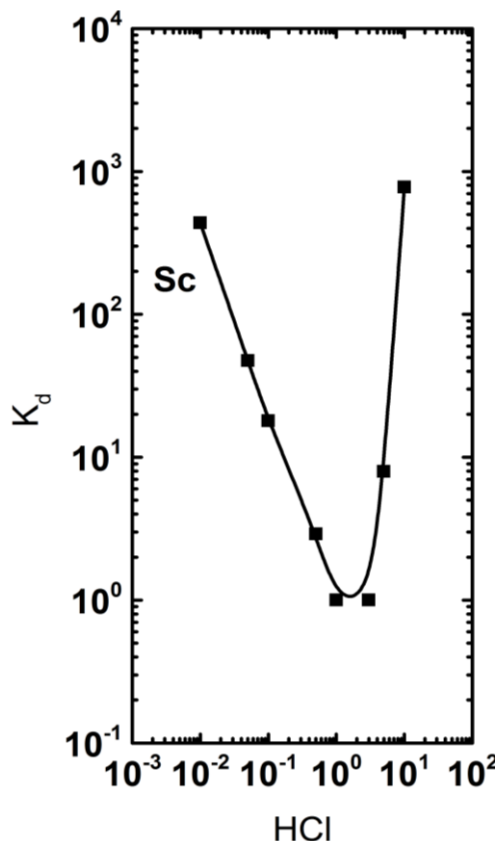
Проведени са изследвания в концентрационния интервал на HNO<sub>3</sub> 0,01 - 15,8 М HNO<sub>3</sub>. Изследвани са разтвори на HNO<sub>3</sub> с концентрация 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 10; 15,8 М (Фиг. 4). Сред изследваните елементи се откроява скандий. Сорбцията на скандий не е монотонна, минава през минимум при около 3 М. Йоните на <sup>139</sup>Ce, <sup>149</sup>Eu, <sup>146</sup>Gd и <sup>225</sup>Ac не се задържат върху смолата. При високи концентрации на HNO<sub>3</sub> (10-15 М) <sup>173</sup>Lu и <sup>88</sup>Y се задържат върху смолата, за разлика от другите РЗЕ и Ac. Това обуславя възможността за разделяне както на тежки от леки РЗЕ, така и на тежки РЗЕ от <sup>225</sup>Ac. Йоните на РЗЕ с по-голям йонен радиус, леките РЗЕ, не се задържат върху смолата, за разлика от тези с по-малък йонен радиус, тежките РЗЕ. При ниски концентрации <sup>46</sup>Sc може да се раздели ефективно от други РЗЕ и Ac, вероятно поради неговия по-малък йонен радиус в сравнение с радиусите на другите изследвани елементи.



**Фигура 4.** Зависимост на  $K_d$  на Lu, Y и Sc върху UTEVA (DP[PP]) от концентрацията на  $\text{HNO}_3$ .  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{149}\text{Eu}$ ,  $^{146}\text{Gd}$  и  $^{225}\text{Ac}$  не се задържат върху смолата.

### 1.2.2. UTEVA (DP[PP])/HCl

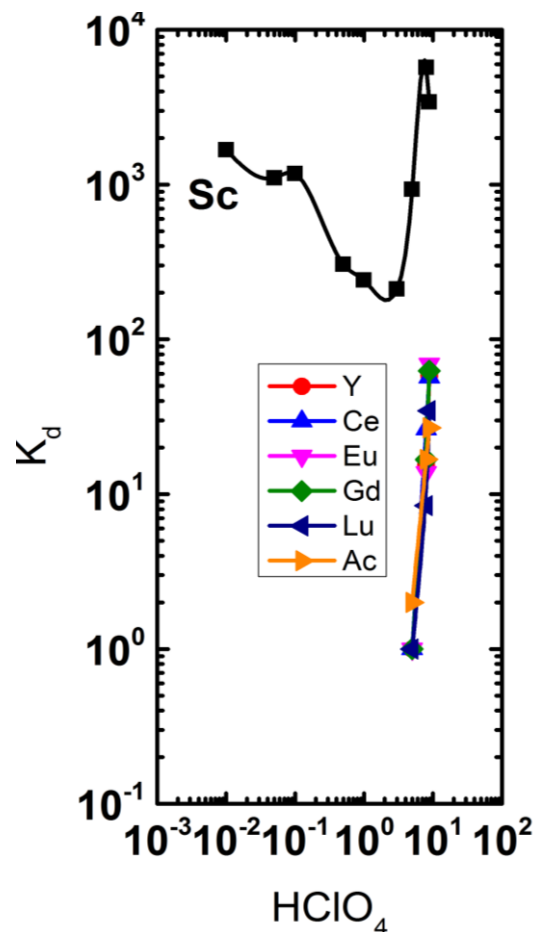
Проведени са изследвания в концентрационния интервал 0,01 – 10 М HCl. Изследвани са разтвори на HCl с концентрация 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 10 М. Сред изследваните елементи (Sc, Ac, Ce, Eu, Gd, Y, Lu), Sc се сорбира както при ниски, така и при високи концентрации на киселината, показва немонотонно изменение на сорбцията от концентрацията на киселината. Вероятно поради по-малкия си йонен радиус, се свързва по-лесно с активните молекули на смолата. Изключение прави в концентрационния интервал 1 – 3 М HCl, където стойностите на коефициентите на разпределение значително намаляват. От определените коефициенти на разпределение може да се съди, че получените комплекси в разтвори с концентрации, по-малки от 1 М и над 3 М, са с намаляваща стабилност при ниските и с увеличаваща се стабилност при високите концентрации. Що се отнася до другите елементи, те не се задържат при използваните концентрации на HCl, което дава възможност за отделяне на чист Sc (Фиг. 5).



**Фигура 5.** Зависимост на коефициентите на разпределение на Sc върху смолата UTEVA(DP[PP]) от концентрацията на HCl. Йоните на Y, Ac и Ln не се сорбират.

### 1.2.3. UTEVA(DP[PP])/HClO<sub>4</sub>

Изследванията са проведени с разтвори на HClO<sub>4</sub> с концентрации 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 8; 8,86 M HClO<sub>4</sub>. Представените графично резултати показват, че сорбцията на скандий не е монотонна, минава през минимум при около 1 M HClO<sub>4</sub> (Фигура 6). РЗЕ имат много слабо сорбиране върху смолата до 3 M и по-значимо при по-високи концентрации (3-8 M). Стойностите на получените фактори на разделяне на скандий от изследваните РЗЕ са еднакви в интервала 0,01 – 5 M HClO<sub>4</sub>, поради това, че РЗЕ в този интервал имат ниски и близки стойности за коефициентите на разпределение,  $K_d < 1$ . Над 5 M HClO<sub>4</sub> се наблюдават разлики при  $K_d$  за РЗЕ, което води до разлики и при факторите на разделяне. Може да се очаква, че <sup>46</sup>Sc може да бъде отделен от <sup>88</sup>Y, <sup>139</sup>Ce, <sup>149</sup>Eu, <sup>146</sup>Gd, <sup>173</sup>Lu и <sup>225</sup>Ac при всички концентрации на изследваната киселина. Йоните на <sup>46</sup>Sc могат да бъдат отделени от тези на <sup>88</sup>Y, <sup>139</sup>Ce, <sup>149</sup>Eu, <sup>146</sup>Gd, <sup>173</sup>Lu и <sup>225</sup>Ac при всички концентрации на изследваните киселини, въпреки, че последната група елементи има известно задържане върху смолата при високи концентрации.

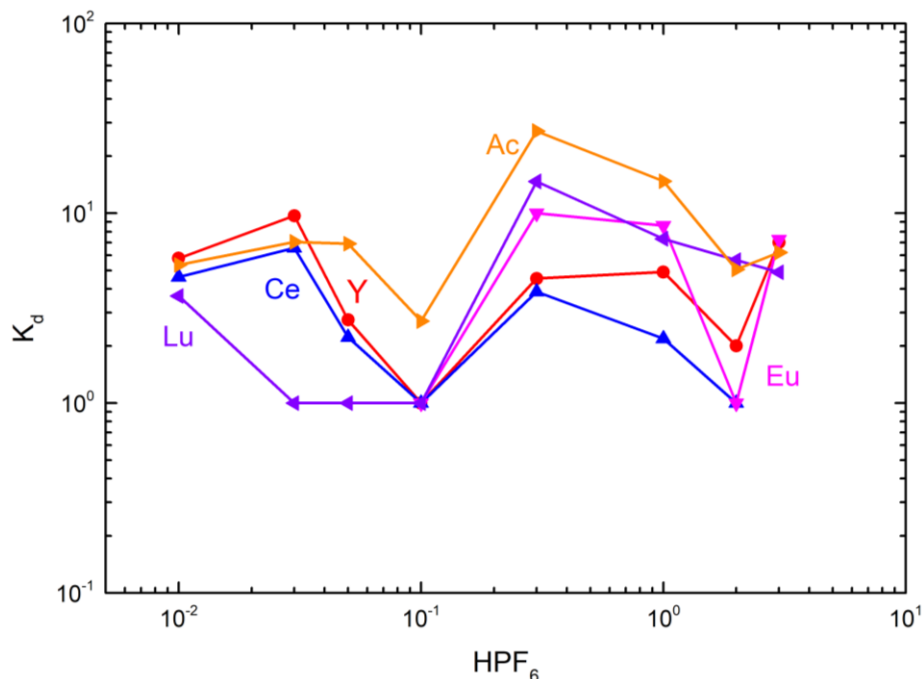


**Фигура 6.** Зависимост на коефициентите на разпределение на елементите Ln, Y и Sc върху UTEVA(DP[PP]) от концентрацията на HClO<sub>4</sub>; Ln се сорбират при високи концентрации.

#### 1.2.4. UTEVA (DP[PP])/HPF<sub>6</sub>

Проведени са изследвания в концентрационния интервал на киселината 0,01 - 3 M HPF<sub>6</sub>. Изследвани са разтвори на HPF<sub>6</sub> с концентрация 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 1; 2 и 3 M. Концентрационният интервал над 3 M не е изследван, поради силно агресивната природа на тази киселина, която може да разруши смолата. Получените стойности за коефициентите на разпределение, представени графично, показват немонотонно изменение с нарастване на концентрацията (Фиг. 7). Резултатите показват, че използването на HPF<sub>6</sub> като среда позволява отделянето на Sc и Gd от останалите РЗЕ, тъй като само йоните на тези два елемента сред изследваните не се задържат върху смолата в среда от HPF<sub>6</sub>. Възможно е разделянето на Ac от леките РЗЕ в интервала 0,05 - 3 M HPF<sub>6</sub> и от тежките РЗЕ в интервала 0,03 - 0,1 M HPF<sub>6</sub>. Концентрационният интервал над 3 M не е изследван, поради силно агресивната природа на тази киселина, която може да разруши смолата. Поведението на Sc се различава от това на другите РЗЕ при всички изследвани киселини,

което може да се дължи на неговия по-малък йонен радиус. Неговата сорбция е подобна на тази на Hf и Zr, с които имат близки йонни радиуси (за к.ч. б: Hf(IV)=0.71 Å, Zr(IV)=0.72 Å, Sc(III)=0.745 Å) [2].



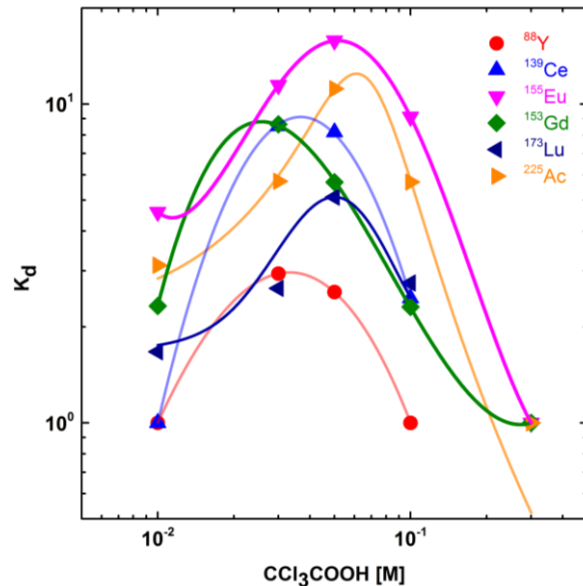
**Фигура 7.** Зависимост на  $K_d$  на РЗЕ върху UTEVA(DP[PP]) от концентрацията на  $\text{HPF}_6$ . Sc и Gd не се задържат в разтвори на киселината с посочените концентрации.

#### 1.2.5. UTEVA (DP[PP])/CCl<sub>3</sub>COOH

Проведени са изследвания в концентрационния интервал на киселината 0,01 – 0,1 М в системата  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Изследвани са разтвори на  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  с концентрация 0,01; 0,03; 0,05 и 0,1 М. Актиний показва зависимост, подобна на РЗЕ (Фигура 8).. Данните показват, че е възможно разделянето на Eu от Gd и на леки от тежки РЗЕ с 0,05 - 0,1 М  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

Чрез използването на системата UTEVA(DP[PP])/CCl<sub>3</sub>COOH скандий може да бъде разделен от РЗЕ, тъй като има стойност на  $K_d > 1000$  в целия концентрационен интервал с изключение на 3 М  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , където  $K_d < 130$  (стойностите не са показани на фигурата). При повишаването на концентрацията на киселината се увеличава броят на карбоксилните заместители в разтвора, които заемат повече координационни позиции около йоните на Sc, което вероятно намалява неговата сорбция върху смолата (Фигура 8). Приликите, наблюдавани при химичното поведение и разпределението на Ln(III) и Ac(III), могат да бъдат обяснени чрез сходните йонни радиуси на тези елементи, а последните са важни за стабилността на образуваните комплекси.

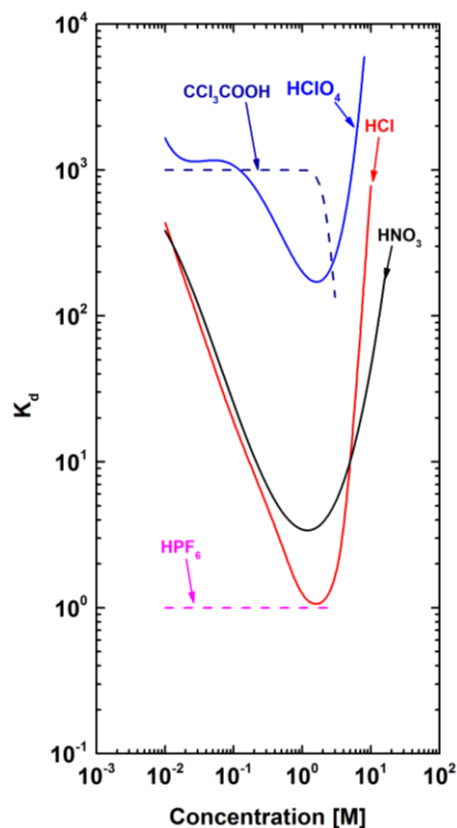




**Фигура 8.** Зависимост на коефициентите на разпределение от концентрацията на  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  за РЗЕ и Y върху UTEVA(DP[PP]). Показаните данни в тази графика са изобразени с помощта на полиномни функции.

Стойностите на коефициентите на разпределение  $K_d$  на Sc при трите от използваните минерални киселини  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$  показват аналогична зависимост от концентрацията (Фигура 9) като най-високи тези стойности са при  $\text{HClO}_4$ . В целия изследван концентрационен интервал на  $\text{HPF}_6$  стойността на  $K_d$  за Sc е по-малка от единица, което значи, че йонът не се задържа върху смолата. Това вероятно се дължи на образуване на по-стабилно съединение с йоните  $\text{PF}_6^-$ , отколкото със смолата. В органичната киселина  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  стойностите  $K_d$  на Sc са по-високи при ниски концентрации, намаляват с нарастване на концентрацията, но остават достъчно високи, за да осигурят сорбция върху смолата. Поради това, че Sc образува по-слаби връзки с  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , около металния йон координират достатъчно молекули на екстрагента, което означава силна сорбция върху смолата. При повишаване на концентрацията на киселината се наблюдава спад на сорбцията. Тези резултати показват, че Sc може да бъде задържан и елуиран както чрез последователно използване на различни киселини, така и чрез използването само на една киселина.

Изследваните РЗЕ (без скандий) показват слаба сорбция върху UTEVA. В среда от  $\text{HPF}_6$  се наблюдава значима сорбция, немонотонно изменяща се с изменение на концентрацията на киселината.



**Фигура 9.** Зависимост на коефициентите на разпределение на Sc от концентрацията на  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HPF}_6$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  върху UTEVA (DP[PP]).

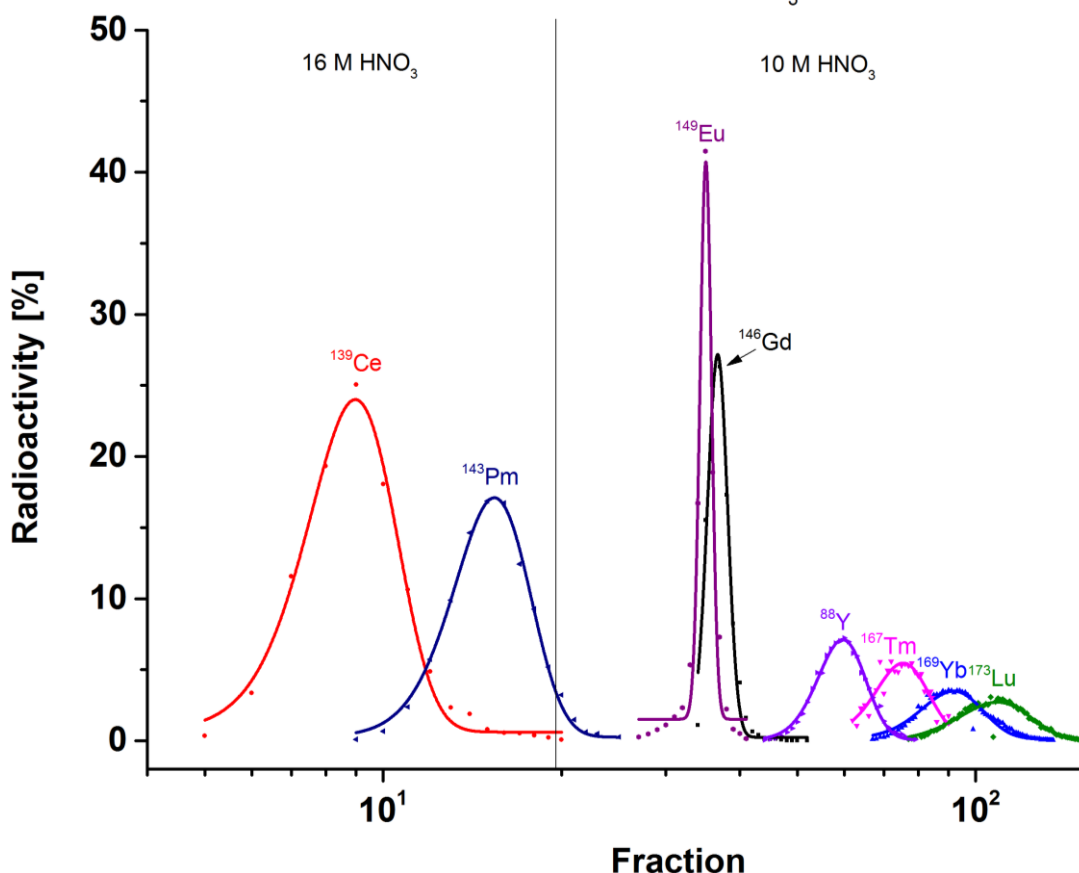
### I.3. Екстракционна хроматография на редкоземни елементи

Получени са резултати в динамични условия на елуиране на РЗЕ за две екстракционни-хроматографски системи UTEVA(DP[PP])/ $\text{HNO}_3$  и UTEVA(DP[PP])/ $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

#### I.3.1. UTEVA(DP[PP])/ $\text{HNO}_3$

Елуирането на РЗЕ в системата UTEVA(DP[PP])/ $\text{HNO}_3$  е проведено въз основа на определените коефициенти на разпределение. От получените резултати за сорбцията на РЗЕ върху UTEVA(DP[PP])/ $\text{HNO}_3$  е определено, че тежките РЗЕ се сорбират върху UTEVA(DP[PP]) при високи концентрации с тенденция за увеличаване на сорбцията с увеличаването на концентрацията на азотната киселина. При високи концентрации на азотната киселина в контакт с неутрални органични съединения могат да се образуват анионни форми  $\text{H}_x\text{M}(\text{NO}_3)_{3+x}(\text{TBP})_3$  [3], които вероятно оказват влияние върху сорбцията. От друга страна резултатите за сорбцията на Th в присъствието на големи количества Nd предполагат конкуренция на сорбцията на Nd с тази на Th в разтвори на  $\text{HNO}_3$  с

концентрации над 10 М, т.е. може да се каже, че както тежките РЗЕ, така и леките РЗЕ се сорбират върху смолата из много концентрирани разтвори на  $\text{HNO}_3$ . Поради тази причина за нанасяне на РЗЕ върху смолата е избран 16 М разтвор на  $\text{HNO}_3$ , съдържащ радиоизотопни маркери на РЗЕ ( $C_{\text{РЗЕ}} \approx 1,9 \times 10^{-8}$  М). РЗЕ последователно се елуират с разтвори на  $\text{HNO}_3$  с различна концентрация, като се наблюдава известно припокриване (Фиг. 10). Редът на елуиране следва намаляващите йонни радиуси на РЗЕ



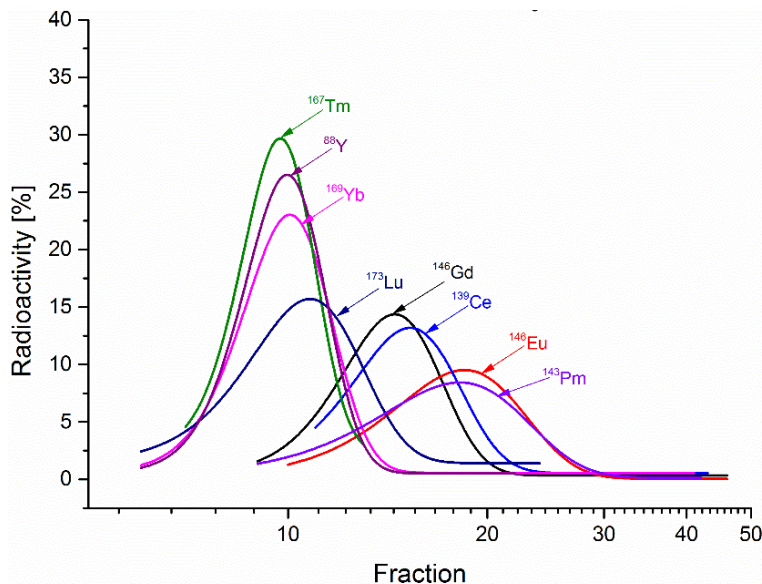
**Фигура 10.** Елуиране на РЗЕ в система UTEVA(DP[PP])/ $\text{HNO}_3$  с 16 и 10 М  $\text{HNO}_3$ ; колонка с UTEVA (DP[PP]) ( $h = 14,5$  cm,  $d = 3,3$  mm, размер на смолата от 50-100  $\mu\text{m}$ ).  $V_{\text{фр.}} = 150$   $\mu\text{l}$ . Радиоактивността е % от нанесената активност.

Системата дава добри резултати за разделянето на леките и тежките РЗЕ. След нанасянето на РЗЕ с 16 М  $\text{HNO}_3$  леките РЗЕ се елуират първи (Ce и Pm), а с 10 М разтвор се елуират Eu и Gd и се разделят от Y, Tm, Yb и Lu. Както е определено в настоящата работа, в 10 М  $\text{HNO}_3$  Ce не се задържа върху смолата, но въз основа на резултатите от Nd/Th експеримента може да се предположи, че леките РЗЕ ще имат макар и слаба сорбция върху смолата в разтвор на  $\text{HNO}_3$  с концентрация над 10 М.

Разтвори на  $\text{HNO}_3$  с концентрации 10 и 16 М се използват за подобряване на разделянето. Тук може да се види, че елементите се елуират последователно, а не едновременно. Като най-често използваната киселина,  $\text{HNO}_3$  се оказва подходящ елуент при високи концентрации за отделяне на РЗЕ, сорбирани върху смолата UTEVA(DP[PP]).

### 1.3.2. UTEVA(DP[PP])/CCl<sub>3</sub>COOH

Втората система, разглеждана в това изследване, е изократичното елуиране с 0,05 М  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  през стъклена колона, запълнена със смолата UTEVA(DP[PP]).



**Фигура 11.** Елуиране на РЗЕ в система UTEVA (DP[PP])/CCl<sub>3</sub>COOH с 0,05 М CCl<sub>3</sub>COOH; колона с UTEVA (DP[PP]) (h = 14,5 cm, d = 3,3 mm, размер на смолата 50-100 μm), V<sub>фр.</sub> = 150 μl, използвани следови количества 10<sup>-10</sup> mol РЗЕ.

РЗЕ с по-малки йонни радиуси се елуират първи, следвани от тези с по-големи йонни радиуси (Фигура 11). Тежките РЗЕ се елуират групово заедно с Y. Разминаването в елуирането на съседните Gd и Eu с CCl<sub>3</sub>COOH е значим резултат, тъй като само при тази двойка радионуклиди се наблюдава такова разминаване между съседни елементи. Профилът на елуиране на изследваните РЗЕ потвърждава определените коефициенти на разпределение. Това е в съответствие и с проведения динамичен експеримент за UTEVA(DP[PP])/HNO<sub>3</sub>, при който елементите с по-ниски коефициенти се елуират първи след нанасянето. В 10 М разтвор на HNO<sub>3</sub> Gd и Eu, елементи от средата на лантаноидния ред, се елуират първи след промяната на концентрацията, а тежките РЗЕ се елуират по реда на намаляване на техните йонни радиуси. Голямото припокриване на пиковете свидетелства за много малки фактори на разделяне между съседните тежки РЗЕ.

В системата UTEVA(DP[PP])/CCl<sub>3</sub>COOH тежките РЗЕ имат най-ниски стойности за K<sub>d</sub>. Следователно в динамичната система те се елуират първи при използването на 0,05 М

CCl<sub>3</sub>COOH. Значим резултат за  $K_d$  в 0,05 М CCl<sub>3</sub>COOH е факторът на разделяне на Gd и Eu ( $\beta = 2,8$ ), който е показателен за възможността за тяхното разделяне при тези условия. Това се вижда също и от проведеното елуиране. Максимумите на пиковете на Gd и Eu се разминават значително. В тази система леките РЗЕ се задържат подобно на елементите от средата на реда, което се наблюдава както при получените данни за сорбцията, така и при екстракционната хроматография в динамични условия.

## II. DN(TODGA)

Методът за определяне на  $K_d$  върху смолата UTEVA(DP[PP]) е приложен и при изследванията със смолата DN(TODGA). елементите, изследвани при различни киселини за смолата DN са представени в Таблица 6.

**Таблица 6.** Редкоземни елементи и киселини за  $K_d$  върху DN(TODGA)/киселини

		DN										
Киселина \ Елемент	Y	La	Ce	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	Ac
HCl	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CH <sub>3</sub> COOH	✓	×	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CCl <sub>3</sub> COOH	×	×	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
HClO <sub>4</sub>	×	×	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	✓	×	✓	✓	✓	×	✓	×	×	×	×	✓

### II.1. Коефициенти на разпределение на РЗЕ и Ac

#### II.1.1. DN(TODGA)/HCl

При използване на 0,1 М HCl РЗЕ показват най-слаба сорбция върху смолата. Резултатите за  $K_d$  в разредени разтвори на HCl с концентрации под 0,1 М (какви то не сме срещали в достъпната литература), особено  $K_d$  за Y при 0,001 М HCl, показват, че йоните на Y могат да се отделят от останалите РЗЕ, например факторът на разделяне на итрий и гадолиний е  $\beta_{Y/Gd} = 65$ , а на итрий и европий е  $\beta_{Y/Eu} = 9,7$ . Итрий може да се отдели от леките РЗЕ La и Ce с HCl в концентрационния интервал 0,4 – 5 М. Стойностите за факторите на разделяне  $\beta_{Y/La}$  и  $\beta_{Y/Ce}$  при 0,5 и 1 М HCl са съответно 13 и 72, докато в среда на 2 М HCl рязко нарастват до  $\beta_{Y/La} = 1050$  и  $\beta_{Y/Ce} = 256$ , като намаляват при 3 и 4 М HCl,  $\beta_{Y/La} = 328$ ,  $\beta_{Y/La} = 103$  и  $\beta_{Y/Ce} = 187$  и  $\beta_{Y/Ce} = 25$ , съответно. Резултатите показват възможност за разделяне на Ac от РЗЕ чрез използване на разтвори на HCl с

концентрации, по-високи от 4М. В концентрационния интервал 4 - 11 М НСl рязко нараства  $K_d$  за La и особено за Ce, докато  $K_d$  за Ac по-слабо се изменя. В 10 М разтвор на НСl коефициентът на разпределение на Ac е 22, докато стойността на  $K_d$  за всички останали изследвани РЗЕ, без La, е по-голяма от 3000. Това означава нарастване на стойностите на факторите на разделяне  $\beta_{РЗЕ/Ас}$ , като при 10 М НСl стойността  $\beta_{РЗЕ/Ас}$  е над 130 (Таблица 7).

**Таблица 7.** Коефициенти на разпределение на РЗЕ и Ac, система DN(TODGA)/НСl.

$K_d$											
<i>HCl</i> [M]	Ac	La	Ce	Pm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	Y
0.001	< 1	-	< 1	1	20 ±2	3,1 ±0,1	11 ±1	19,0 ±0,1	12,4 ±1,4	11 ±2	194,0 ±0,2
0.003	< 1	-	< 1	< 1	15 ±1	5,60 ±0,01	7,2 ±0,9	15,5 ±1,6	11,1	16,8 ±2,6	102,0 ±0,3
0.005	< 1	-	< 1	1.50 ±0,02	12 ±1	3,30 ±0,01	7,2 ±1,7	15,0 ±0,4	13,7 ±1,2	12,7 ±0,4	75,0 ±0,1
0.01	< 1	-	< 1	< 1	10 ±1	< 1	6,6 ±2,1	13 ±1	12 ±1	11 ±1	34,00 ±0,03
0.03	< 1	-	< 1	< 1	9,5 ±2,6	< 1	5,8 ±1,0	1,8 ±0,5	7,3 ±0,7	6,7 ±0,2	7,0
0.05	< 1	-	< 1	< 1	9,6 ±1,9	< 1	2,6 ±0,9	9,0 ±0,2	6,86	7,97 ±0,91	5,0 ±0,1
0.1	< 1	< 1	< 1	< 1	8,8 ±1,2	< 1	3,6 ±0,1	6,9 ±3,3	5,4 ±3,0	5,1 ±0,9	2,20 ±0,02
0.5	< 1	-	< 1	< 1	13 ±3	2,0 ±0,4	12 ±2	38 ±6	32 ±2	31 ±1	13,0 ±0,3
1	< 1	1	< 1	1	21,00 ±0,06	25,0 ±0,4	45 ±1	169 ±14	199 ±8	198 ±9	72,0 ±0,2
2	2,0 ±0,4	1	4,1 ±0,9	79,0 ±0,2	-	-	-	-	-	-	1051, 0 ±0,4
3	5 ±0,4	7,0 ±0,5	16	245,0 ±0,4	190 ±9	960 ±4	1230 ±1	1500 ±2	1950 ±316	1740 ±41	> 3000
4	19,0 ±0,4	29,0 ±0,4	120 ±14	1950 ±1	-	-	-	-	-	-	> 3000
5	48,0 ±0,3	100,0 ±0,4	314 ±47	3930 ±1	1000 ±46	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
6	70,0 ±0,2	260 ±4	821,0 ±0,3	-	-	-	-	-	-	-	-

7	72,0 ±0,3	670 ±3	2150 ±4	-	-	-	-	-	-	-	-
8	56,0 ±0,3	540 ±2	> 3000	-	-	-	-	-	-	-	-
9	40,0 ±0,4	900 ±5	2510 ±2	-	-	-	-	-	-	-	-
10	22,0 ±0,4	475,0 ±0,3	> 3000	> 3000	2500 ±164	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
11	9,0 ±0,1	347,0 ±0,5	2080 ±2	-	-	-	-	-	-	-	-

- - не са проведени опити

Резултатите показват и *възможност за разделяне на La и Ce* в разтвори на HCl в концентрационния интервал 2 – 11 М. Коефициентът на разпределение за La нараства монотонно от 1 до 670, а този на Ce от 4 до 2150, съответно при 2 и 7 М HCl, т.е. факторът на разделяне  $\beta_{Ce/La} = 3,2$  при 7 М HCl. В 8 М разтвор на HCl съответните коефициенти имат най-високи стойности, съответно 540 и 3620 т.е. фактор на разделяне  $\beta_{Ce/La} = 6,7$ .

### II.1.2. DN(TODGA)/CH<sub>3</sub>COOH

В достъпната литература не са установени данни за определяне на  $K_d$  за РЗЕ в системата DN(TODGA)/CH<sub>3</sub>COOH. Представените тук резултати (Таблица 8) показват коефициенти на разпределение в много широк концентрационен интервал на CH<sub>3</sub>COOH, 0,01 – 16 М (общо 11 разтвора на киселината с различни концентрации в този интервал).

В разтвори с концентрация до 3 М се наблюдават много ниски стойности на коефициентите на разпределение за Ce и Pm, както и близки стойности за елементите Yb и Lu в концентрационния интервал 0,01 до 1 М. За всички изследвани елементи се наблюдава нарастване на стойностите на коефициентите на разпределение в интервала от 1 до 10 М т.е. увеличаването на концентрацията на CH<sub>3</sub>COOH увеличава сорбцията върху смолата. Най-високи стойности се наблюдават за итрий в интервала 0,01 до 10 М, всички по-високи от 200 при всички концентрации на CH<sub>3</sub>COOH. При 10 М  $K_d$  за итрий се изравнява с този на РЗЕ. Правят впечатление много ниските стойности за коефициентите на разпределение при 16 М разтвор на CH<sub>3</sub>COOH. Вероятна причина е смиване на активната молекула от инертната основа при тази концентрация на разтвора. РЗЕ и Ac показват слаба сорбция върху основата на смолата. Целта на определянето на  $K_d$  във високо концентрираната CH<sub>3</sub>COOH е да бъде обхванат максимално целият интервал от концентрации.

**Таблица 8.** Коефициенти на разпределение на РЗЕ и Ас в система DN(TODGA)/CH<sub>3</sub>COOH.

CH <sub>3</sub> COOH [M]	K <sub>d</sub>									
	Ac	Ce	Pm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	Y
0,01	2,3 ±0,1	< 1	1,30 ±0,01	8,3 ±1,1	7,8	19 ±1	29,0 ±0,4	19 ±1	19,0 ±0,4	300 ±18
0,03	4,70 ±0,03	< 1	< 1	6,9 ±1,4	5,9	16 ±1	11,0 ±0,2	18,0 ±0,2	17 ±1	290 ±16
0,05	2,10 ±0,03	< 1	< 1	10 ±1	5,20 ±0,05	7,9 ±2,3	11,0 ±0,4	18,0 ±0,2	17 ±1	275
0,1	3,50 ±0,01	< 1	1,40 ±0,01	1,4 ±0,4	4,20 ±0,01	16 ±3	2,00 ±0,02	18 ±1	18 ±2	255 ±44
0,5	1	< 1	1,80 ±0,04	3,9 ±1,8	6	19 ±1	55,0 ±0,2	25 ±1	24,0 ±0,4	250 ±31
1	2,10 ±0,01	< 1	< 1	6,2 ±2,0	11,00 ±0,05	20 ±3	31,0 ±0,4	31 ±2	30 ±2	300 ±44
3	1,90 ±0,01	1,30 ±0,02	12 ±1	30 ±4	43,0 ±0,2	84 ±5	120,0 ±0,2	140 ±4	150 ±16	490 ±4
4	4,40 ±0,03	14,0 ±0,1	84,0 ±0,4	-	-	-	-	-	-	1140 ±153
5	15,0 ±0,2	30,0 ±0,2	150 ±3	200 ±15	290 ±2	630 ±37	1770 ±1	930 ±17	950 ±21	> 3000
10	918,0 ±0,1	> 3000	> 3000	2408,0 ±0,1	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
16	4,1	4	3	< 1	< 1	< 1	2	2	1	2,4

- – не са проведени опити

-

### II.1.3. DN(TODGA)/CCl<sub>3</sub>COOH

Умерена сорбция се наблюдава в концентрационния интервал 0,01 - 0,03 M (Таблица 9). Сорбцията при разтвори с другите изследвани концентрации е твърде висока. Съгласно получените резултати при разтвори с ниски концентрации на CCl<sub>3</sub>COOH могат да бъдат разделени леки и тежки РЗЕ (Тb от Ce, Eu, Gd, например).



**Таблица 9.** Коефициенти на разпределение на РЗЕ в система DN(TODGA)/CCl<sub>3</sub>COOH

K <sub>d</sub>								
CCl <sub>3</sub> COOH [M]	Ce	Pm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu
0,01	3,9	8,8 ±0,4	24 ±2	17,0 ±0,2	23 ±4	41,0 ±0,3	28,0 ±0,4	27,0 ±0,2
0,02	9,40 ±0,04	39 ±1	55 ±1	35,0 ±0,1	275 ±2	-	-	-
0,03	1185,0 ±0,4	> 3000	1660 ±118	> 3000	> 3000	1290,0 ±0,3	1300 ±23	1380 ±4
0,04	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	-	-	-
0,05	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
0,1	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
0,3	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
0,5	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
1	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
2	> 3000	> 3000	740 ±131	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000
3	> 3000	2350 ±194	1650 ±149	> 3000	650	> 3000	> 3000	> 3000

-- не са проведени опити

#### II.1.4. DN(TODGA)/HClO<sub>4</sub>

Наблюдава се значителна сорбция върху смолата за всички изследвани РЗЕ (Ce, Pm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu) при всички изследвани концентрации на HClO<sub>4</sub>, като са получени стойности на K<sub>d</sub> > 3000. В системата DN(TODGA)/HClO<sub>4</sub> РЗЕ не могат да се десорбират от смолата. Това означава, че HClO<sub>4</sub> може да се използва за отделяне на РЗЕ от елементи, които могат да се елуират от смолата, като например Sr, който се елуира от смолата с разтвор на HClO<sub>4</sub> с висока концентрация [4].

Получените стойности за коефициентите на разпределение позволяват да се определят и факторите на разделяне за системите DN(TODGA)/HCl, DN(TODGA)/CCl<sub>3</sub>COOH, DN(TODGA)CH<sub>3</sub>COOH, представени в Таблицы 10, 11 и 12.

**Таблица 10.** Фактори на разделяне за някои двойки елементи в система DN(TODGA)/HCl.

DN								
HCl [M]	Ac-Ce	Ce-Pm	Pm-Eu	Eu-Gd	Gd-Tb	Tb-Tm	Tm-Yb	Yb-Lu
0,001	*	*	20	6,7	3,7	1,7	1,5	1,1

0,003	*	*	15	2,6	1,3	2,2	1,4	1,5
0,005	*	*	12	3,7	2,2	2,1	1,1	1,1
0,01	*	*	10	10,4	6,6	2,0	1,1	1,1
0,03	*	*	9,5	9,5	5,8	3,2	4,1	1,1
0,05	*	*	9,6	9,6	2,6	3,5	1,3	1,2
0,1	*	*	8,8	8,8	3,6	1,9	1,3	1,1
0,5	*	*	13	6,4	6,0	3,2	1,2	1,0
1	*	*	21	1,2	1,8	3,8	1,2	1,0
2	5,1	15	-	-	-	-	-	-
3	8,0	31	1,3	5,1	1,3	1,2	1,3	1,1
4	24	15	-	-	-	-	-	-
5	19	15	3,9	13	2,0	2,1	1,8	1,1
10	1605	11	16	4,0	1,4	1,4	1,9	1,5

- – не са проведени опити

\* - няма сорбция на нито един от двата елемента.

**Таблица 11.** Фактори на разделяне за някои двойки елементи в система DN(TODGA)/CCl<sub>3</sub>COOH.

DN							
CCl <sub>3</sub> COOH [M]	Ce-Pm	Pm-Eu	Eu-Gd	Gd-Tb	Tb-Tm	Tm-Yb	Yb-Lu
0,01	2,3	2,8	1,4	1,4	1,7	1,4	1,0
0,02	4,1	1,4	1,6	7,9	-	-	-
0,03	3,0	2,1	2,6	1,5	2,3	*	1,1
0,04	**L	**	**	**	-	-	-
0,05	**	**	**	**	**	**	**
0,1	**	**	**	**	**	**	**
0,3	**	**	**	**	**	**	**
0,5	**	**	**	**	**	**	**
1	**	**	**	**	**	**	**
2	**	**	**	**	**	**	**
3	**	**	**	**	**	**	**

- – не са проведени опити

\*- няма сорбция на нито един от двата елемента

\*\* - стойностите за K<sub>d</sub> са над предела за определената сорбция

**Таблица 12.** Фактори на разделяне за някои двойки елементи в DN(TODGA)/CH<sub>3</sub>COOH.

DN								
CH <sub>3</sub> COOH [M]	Ac-	Ce-Pm	Pm-Eu	Eu-Gd	Gd-Tb	Tb-Tm	Tm-Yb	Yb-Lu

	Се							
0,01	2,35	1,29	6,45	1,07	2,39	1,53	1,47	1,00
0,03	4,73	*	6,92	1,17	2,68	1,47	1,68	1,04
0,05	2,13	*	9,83	1,91	1,53	1,35	1,73	1,08
0,1	3,49	1,39	0,98	3,07	3,85	8,05	8,94	0,99
0,5	1,02	1,76	2,25	1,52	3,17	2,88	2,17	1,03
1	2,11	1,00	6,17	1,77	1,87	1,50	1,02	1,04
3	1,48	9,01	2,60	1,44	1,94	1,43	1,16	1,07
4	3,17	6,09	-	-	-	-	-	-
5	2,01	4,94	1,38	1,42	2,19	2,81	1,90	1,02
10	**	**	**	**	**	**	**	**

- – не са проведени опити

\* - няма сорбция на нито един от двата елемента.

\*\* - стойностите за  $K_d$  са над предела за определената сорбция

Тъй като стойностите за коефициентите на разпределение в системата DN(TODGA)/HClO<sub>4</sub> са много високи при всички концентрации, елементите ще се задържат заедно и фактори на разделяне не могат да се определят.

\*\*\*

Получени са за първи път коефициентите на разпределение на РЗЕ в система DN(TODGA)/HCl при концентрации на HCl под 0,1 М (до 0,001 М) както и в система DN(TODGA)/CH<sub>3</sub>COOH в много широк концентрационен интервал на оцетната киселина.

В системите DN(TODGA)/CCl<sub>3</sub>COOH и DN(TODGA)/HClO<sub>4</sub> се наблюдава много голяма сорбция на РЗЕ върху смолата DN(TODGA), като са получени коефициенти на разпределение над 3000 (това е най-високата стойност при проведените изследвания).

#### II.1.5. DN(TODGA)/ CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>

Като среда при изследването на сорбцията е използван разтвор на оцетната киселина с концентрация 0,1 М, а концентрацията на амониевия ацетат в системата се променя от 0,01 до 6 М. Получените стойности на коефициентите на разпределение за Се, Рm, Sm, Ас, Gd и Y са показани в Таблица 13. Резултатите показват задържане както на леки РЗЕ, така и на тежки РЗЕ в разтвори на CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> от 0,1 до 4 М. На основа на коефициентите на разпределение може да се каже, че се получават достатъчно големи фактори на разделяне на изследваните РЗЕ и Ас, както при ниските, така и при високите концентрации на CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. От получените данни може да се съди, че е възможно както разделянето на най-леките РЗЕ от Ас, така и на съседните Се и Рm, при използването на концентрирани разтвори на CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

**Таблица 13.** Стойности на коефициентите на разпределение за Ce, Pm, Sm, Ac, Gd и Y в система DN(TODGA)/0,1 М CH<sub>3</sub>COOH/(разтвори на CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> с различна концентрация).

K <sub>d</sub>						
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , mol/L	Ac	Ce	Pm	Sm	Gd	Y
0,01	8,9	118	589	681,0 ±0,4	2000	2000
0,03	115	1211	2000	2000	2000	2000
0,1	434	2000	2000	2000	2000	2000
0,3	239	2000	2000	2000	2000	2000
0,8	-	2000	2000	2000	2000	2000
1	54,0 ±0,2	2000	2000	2000	2000	2000
1,2	-	2000	2000	2000	2000	2000
2	46,0 ±0,1	1955,0 ±0,4	1222,0 ±0,3	2000	2000	2000
3	36,0 ±0,1	528 ±1	1101,0 ±0,1	2000	2000	2000
4	25,0 ±0,2	144,0 ±0,2	357,00 ±0,04	1038,0 ±0,4	2000	2000
5	8,00 ±0,02	43,0 ±0,3	96,0 ±0,1	237,0 ±0,2	516,0 ±0,3	1200 ±106
6	4,50 ±0,05	21 ±4	45,0 ±0,4	54,0 ±0,2	127,0 ±0,4	322 ±45

- - не е проведен опит

В разтвори на CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> с концентрации под 5 М всички РЗЕ имат високи стойности за коефициентите на разпределение, което означава силно задържане върху смолата и невъзможност за елуиране със споменатите разтвори. За РЗЕ с по-голям атомен номер от 64 (Gd), дори и при 6 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> сорбцията е значителна.

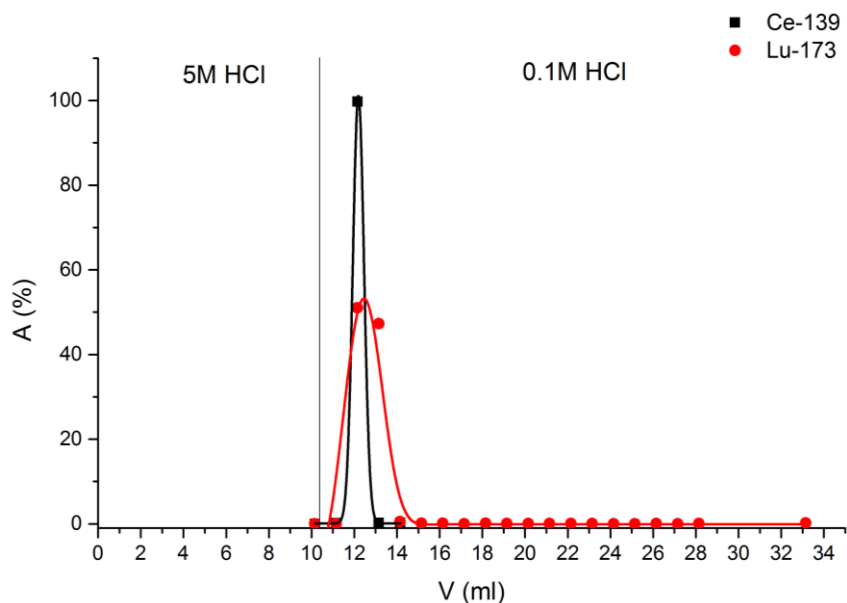
## II.2. DN - Екстракционна хроматография на редкоземни елементи

Разделянето на РЗЕ чрез елуиране от смолата DN(TODGA) се определя както от използваната киселина като среда за радионуклидите, която определя здравината на образуваните комплекси, така и от използвания елуент и неговата концентрация. Представени са резултатите от проведените опити за елуиране от DN(TODGA) на Ce и Lu, като представители съответно на леки и тежки РЗЕ.

### II.2.1. Елуиране с 0,1 М НСІ

При провежданите опити са променяни както използваните като среда киселини, така и елуиращите киселини.

Въвеждането в колоната на Се и Lu чрез разтвор в 5 М НСІ води до сорбирането им върху смолата и поради това няма разделяне на двата радионуклида. При използване на 0,1 М НСІ като елуиращ агент йоните на по-лекая Се се елуират в първите няколко милилитра елуат, за разлика от йоните на по-тежкия Lu, които се елуират в по-уширен пик с дълга опашка (Фигура 12). Основната активност се елуира в началото в първите 4 ml 0,1 М разтвор на НСІ. Не се наблюдава разделяне.

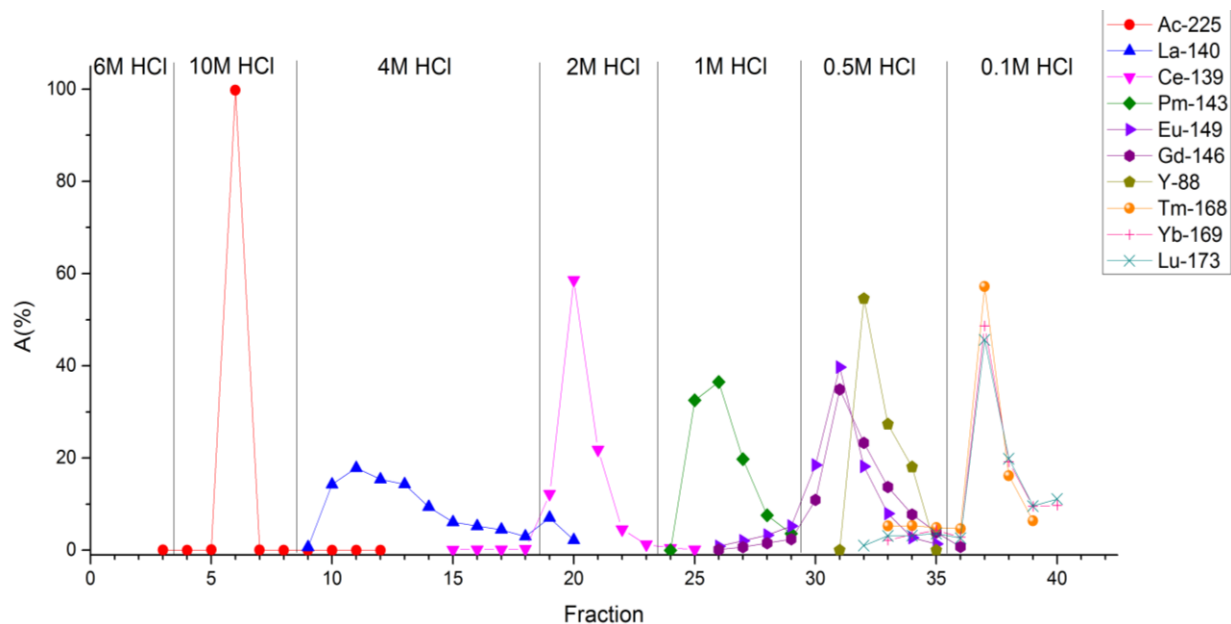


**Фигура 12.** Радиоактивност A, %, в зависимост от обема на пропускания разтвор (V, ml) за елуиране на Се и Lu чрез 0,1 М НСІ от DN(TODGA).

При използване на 5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  като среда за внасяне на радионуклидите в колоната, а като елуент 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  се наблюдава разделянето на Се от Lu, което означава и възможност за разделяне на леки от тежки РЗЕ. Използвана е като среда и 1 М  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , като елуиране не се наблюдава при опит за елуиране с 0,1 М и 5 М НСІ. Елуиране се наблюдава едва при използване на 0,5 М разтвор на амониева сол на  $\alpha$ -НІВА, за която е известно, че образува стабилни комплекси с всички РЗЕ. Използвана е като среда и  $\text{HClO}_4$ , а като елуент 0,1 М  $\text{HClO}_4$  и 0,1 М НСІ. Като се имат предвид данните за високите стойности на Kd в системата DN/ $\text{HClO}_4$ , не е изненадващ резултатът, че Се и Lu не се елуират нито с 0,1 М  $\text{HClO}_4$ , нито с 0,1 М НСІ.

### II.2.2. Елуиране с разтвори на НСІ с намаляваща концентрация

Като среда е използвана 6 М HCl, а като елуиращ агент последователно 10, 4, 2, 1, 0,5 и 0,1 М HCl. Вижда се, че постепенното понижаване на концентрацията на елуиращата киселина води до постепенно елуиране на леки и тежки РЗЕ, като Y се разпределя сред тежките РЗЕ, което отговаря на неговия йонен радиус (Фигура 13).



**Фигура 13.** Елуиране на Ac, La, Ce, Pm, Eu, Gd, Y, Tm, Yb и Lu с HCl на стъклена колонка, запълнена с DN(TODGA) ( $h = 10$  cm,  $d = 2$  mm, размер на частиците 100-150  $\mu\text{m}$ ), обем на фракция,  $V_{\text{фр.}} = 250$   $\mu\text{l}$ .

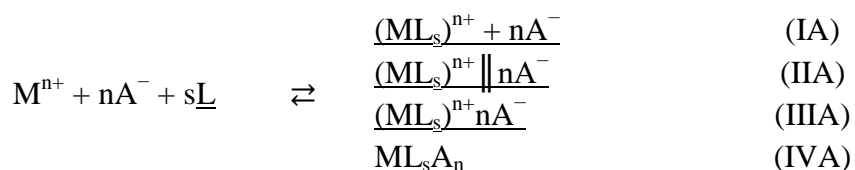
Ниските стойности за  $K_d$  на Ac(III) и високите стойности за всички Ln(III) в разтвори на HCl с високи концентрации позволяват разделянето на Ac дори от La, с когото имат най-близки свойства. Наблюдава се и успешно разделяне на La, Ce и Pm, от които очевидно могат да се получат чисти фракции при елуиране съответно с 4, 2 и 1 М HCl. Резултатите показват, че DN(TODGA) може да се прилага за отделяне на РЗЕ от Ac с използването само на разтвори на HCl. При последователното елуиране с 0,5 М и 0,1 М HCl тежките РЗЕ не се разделят, но се формират две фракции, съдържащи съответно Eu, Gd, Y и Tm, Yb, Lu.

### III. Равновесия в системата метален йон $M^{n+}$ /киселина HA/лиганд L

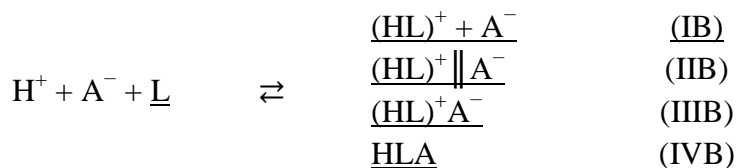
Предложени са механизми за сорбцията на метални йони върху смола, които могат да се обобщят като солватационен и йонообменен. Те са представени чрез съответните

уравнения на равновесни процеси, в които участват металните йони, йоните на киселината/средата, и молекулите на лиганда и разтворителя. При означенията  $n$  е зарядът на металния катион,  $s$  - броят молове на екстрагента,  $H^+$  е протон,  $A^-$  е киселинен анион,  $L$  е лигандът и  $Me^{n+}$  е металният йон. Подчертаните формули в схемите по-долу представят частици в органичната фаза, а неподчертаните – във водната фаза; символът  $\parallel$  представя разделените йонни двойки. Йонните двойки в контакт са показани при продуктите на реакциите сято, без символ и без разстояние между положителните и отрицателните йони (като в (III), например), образуваният комплекс е означен с неутрално съединение (като в (IV), например).

При съотношения  $[H^+] \gg [Me^{n+}]$  равновесията са представени за първи път в наша работа [5].



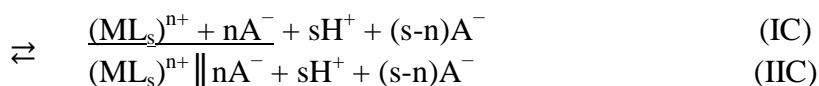
Когато се работи с *излишък от киселина във водната фаза*, е възможно взаимодействие между активната компонента на смолата т.е. екстрагента  $L$  и киселината  $HA$  (IB - IVB) [6].

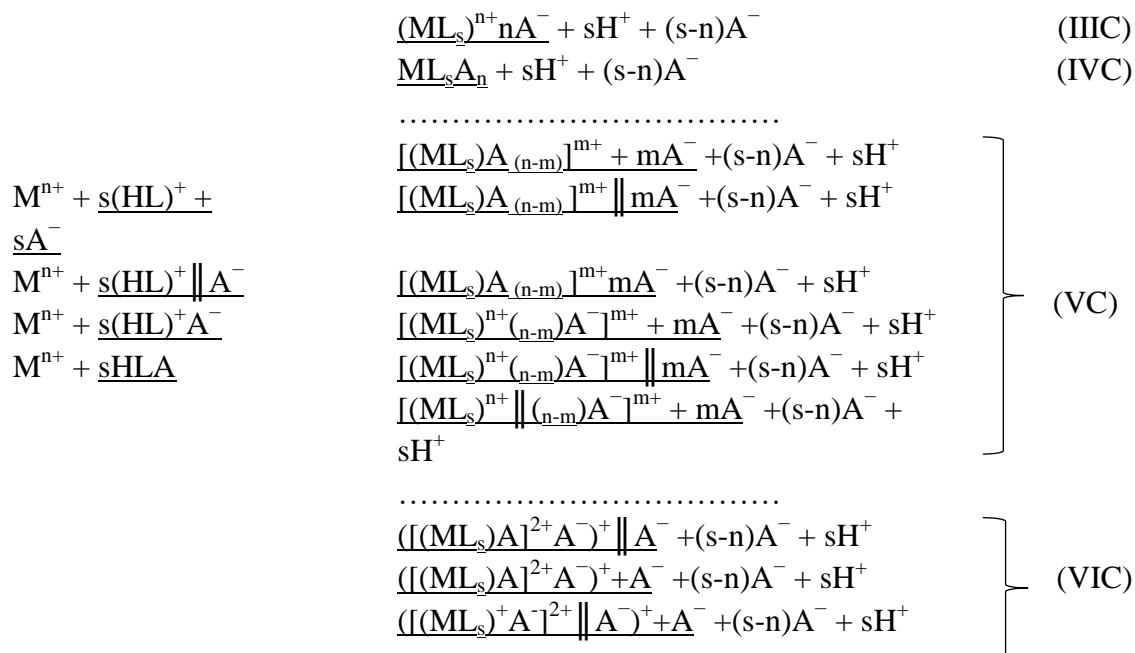


Процесите, представени по-долу, могат да бъдат разглеждани, когато се използват *следови количества от изследвания метал и излишък от киселината* т.е.  $[H^+] \gg [Me^{n+}]$ , при което екстрагентът първо реагира с киселината (по механизми IB-IVB), след което металът взаимодейства с получената частица.

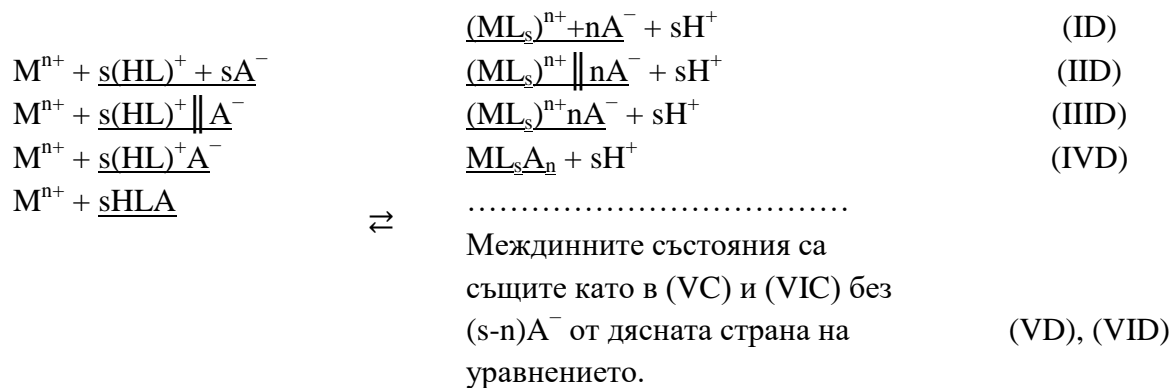
В зависимост от съотношението на заряда на металния катион,  $n$ , и броя молове на екстрагента,  $s$ , могат да се напишат равновесия, представени по-долу.

III.1. Равновесия при съотношения  $n < s$  т.е. зарядът на металния катион е по-малък от броя молове на екстрагента

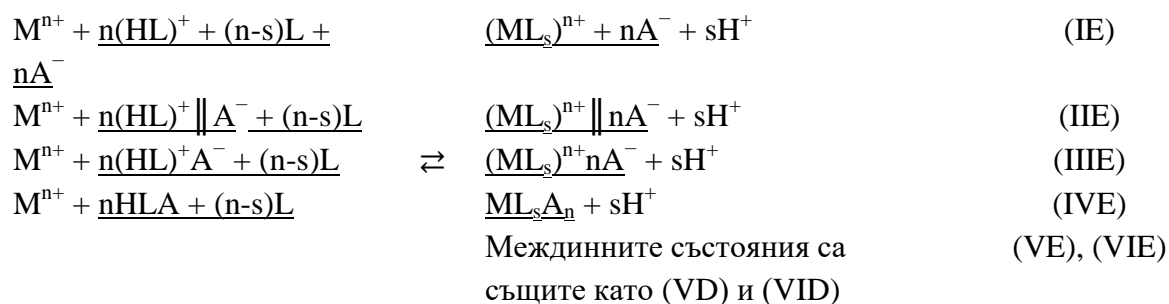




III.2. Равновесия при съотношения  $n = s$  т.е зарядът на металния катион е равен на броя молове на екстрагента



III.3. Равновесия при съотношения  $n > s$  т.е зарядът на металния катион е по-голям от броя молове на екстрагента





Чрез промяна на концентрацията на киселината и/или на металния йон  $M^{n+}$  механизмът може да се променя. Когато се работи с ниски концентрации на металния йон  $M^{n+}$  и с излишък на киселината във водната фаза, съществува възможност за взаимодействие на киселината с екстрагента, както е представено от (IB) до (IVB). Взаимодействията на металните йони  $M^{n+}$  могат да протекат по всеки един от посочените механизми (IC-VIE) при промяна на концентрацията, при всички тях  $M^{n+}$  ще замени  $H^+$  йон. Означенията А и В представят еднотипни процеси, когато няма конкуренция между различни катиони. С въвеждането на означението С се предполага конкуренция на катиони.

Като се има пред вид, че силата на използваните като среда киселини нараства в реда  $CCl_3COOH$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HPF_6$ , тогава може да се каже следното:

*За двете най-силни киселини  $HClO_4$  и  $HPF_6$  очакваните механизми на взаимодействието им с екстрагента са IB и IIВ и евентуално IIIВ. При използване на силни киселини са вероятни дисоциационните равновесия, посочени в IB и IIВ, при поразредените разтвори се увеличава вероятността за образуване на контактни йонни двойки.*

*За другите три киселини  $CCl_3COOH$ ,  $HNO_3$  и  $HCl$  най-вероятните механизми са IIIВ и IVB, като те също могат да се разменят в зависимост от концентрацията на киселината, при по-високи концентрации по-вероятно е формирането на контактни йонни двойки, докато при по-ниски концентрации - образуването на комплекс.*

Равновесията С, D и E могат да се разглеждат като представящи взаимодействието на металния йон  $M^{n+}$  със средата. Продуктите (V) и (VI) представят междинни състояния. В случая на йонни взаимодействия могат да се образуват йонни двойки.

В случай на  $CCl_3COOH$ ,  $HNO_3$  и  $HCl$  най-вероятните механизми са III и IV В, С, D и E. Що се отнася до  $HClO_4$  и  $HPF_6$ , възможни са (II) и (III) В, С, D и E или (V) и (VI) С, D и E, ако реакцията се счита за протичаща по йонен механизъм.

Броят на взаимодействащите молекули на екстрагента (s), участващи в реакциите, е ограничен и е трудно да се определи, тъй като екстрагентът е нанесен и фиксиран върху основата на смолата.

#### **IV. Приложение на получените резултати за разделянето на РЗЕ.**

На основа на определените коефициенти на разпределение предлагаме схема за очистване на РЗЕ от Hf и Zr, която беше експериментално проверена (Фигура 14). Облъчена с протони Та мишена се разтваря, съставят се флуориди и се пропускат през колонка, запълнена с катионообменна смола.

След сорбирането на РЗЕ (с примеси от Hf) на катионообменна смола, йоните се елуират с 8 М разтвор на  $\text{HNO}_3$  в колона, пълна със смола UTEVA(DP[PP]), предварително промита с 8 М  $\text{HNO}_3$ , за да се сорбират Hf и Zr на UTEVA, както е определено. С 8 М  $\text{HNO}_3$  се елуират заедно РЗЕ и Y.

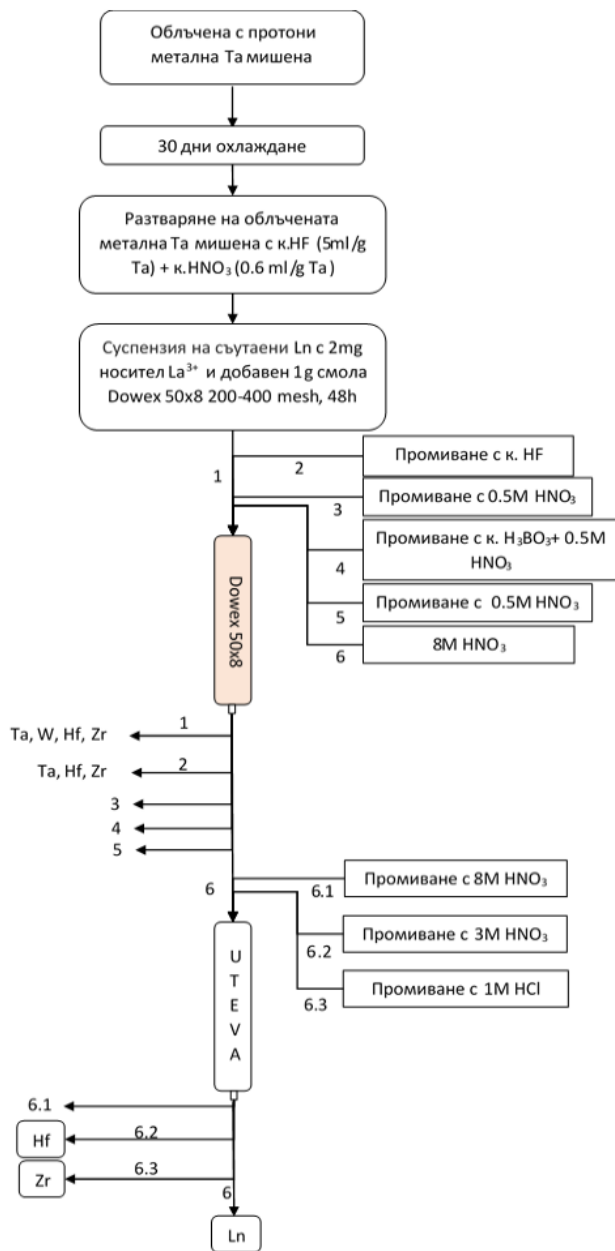
Сорбираният Hf се елуира с 3 М  $\text{HNO}_3$ , а с 1 М  $\text{HCl}$  се елуира Zr от UTEVA(DP[PP]). От определените коефициенти на разпределение в 8 М разтвор на  $\text{HNO}_3$  върху UTEVA(DP[PP]) е установено, че Hf ( $K_d = 615$ ) и Zr ( $K_d = 790$ ) се задържат силно върху смолата, а йоните на РЗЕ не се сорбират върху смолата ( $K_d < 1$ ). От тук идва и възможността за отделянето на РЗЕ от Hf и Zr. В 3 М разтвор на  $\text{HNO}_3$  слабото сорбиране на Hf ( $K_d = 2,2$ ) и по-силното сорбиране на Zr ( $K_d=31$ ), позволяват тяхното разделяне,  $\beta_{\text{Zr/Hf}}$  14. При използването на 1М  $\text{HCl}$  Zr ( $K_d < 1$ ) напълно се елуира от колонката, запълнена с UTEVA (DP[PP]). Включването на колона с UTEVA в системата позволява отделяне на РЗЕ от Hf и Zr.

За разделянето на индивидуални РЗЕ се прилага последващата процедура с  $\alpha$ -НІВА на катионообменна колона със смола AMINEX А6. Получените индивидуални РЗЕ могат да бъдат използвани за по-нататъшна работа без да се налага пречистването им от пречещи елементи (Hf и Zr).

След отделянето на РЗЕ от Hf с помощта на UTEVA(DP[PP]), полученият чист  $^{172}\text{Hf}$  се използва в генераторна система за получаване на  $^{172}\text{Lu}$ , а  $^{172}\text{Lu}$  се използва за експерименти на установка по метода  $\gamma\gamma$ -TDPAC ( $\gamma\gamma$ -нарушени ъглови корелации).

След определянето на нейните свойства за сорбиране на елементите смолата DN(TODGA) е използвана за генераторна система  $^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ , при която Ba е преимуществено задържан на катионообменна смола, а La се елуира в колона, запълнена с DN(TODGA), където се задържа с помощта на 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}/1$  М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

Чистият  $^{140}\text{La}$  се елуира с 0,1 М  $\text{HCl}$  и се използва както за определяне на коефициенти на разпределение, така и за експерименти на установка по метода  $\gamma\gamma$ -TDPAC. Редкоземните елементи и по-специално техните радиоизотопи освен за метода  $\gamma\gamma$ -TDPAC (La, Lu, Tm, Eu, Yb), се използват като калибровъчни източници за разработването на нови спектрометри, отчитащи различни видове лъчения (гама лъчи (Eu), алфа-частици (Sm, Dy)) поради възможността да се определя радиоактивността на някои радиоизотопи на РЗЕ по няколко различни лъчения.



**Фигура 14.** Схема за обработка на облъчена Та мишена, начална очистка и отделяне на РЗЕ от Та мишена. (стъпка 3 - смиване на свободните  $F^-$  йони от смолата; стъпка 4 - промиване на колонката със смес от наситен разтвор на  $H_3BO_3$  и 0,5 М  $HNO_3$ , цели се превръщането на  $LnF_3$  в йонна форма; стъпка 5 – промиване с 0,5 М  $HNO_3$ , цели се премахването на останалите в обема на смолата боратни йони.)

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ** (резюме на получените резултати)

Дисертацията представя подробно изследване на възможностите за използване на **новосинтезирани смоли** с органични молекули, съдържащи фосфонатни и гликоламидни групи за определяне на **коэффициентите на разпределение** и **факторите на разделяне** на нередкоземни, рядкоземни елементи и актиноиди в системи от водни разтвори на различни неорганични и някои органични киселини. Използването на **радионуклиди и гама-спектметрия** за тяхното регистриране позволява едновременното изследване на голям брой елементи.

Могат да се направят следните изводи и заключения:

**1.** Определени са коэффициентите на разпределение на РЗЕ в система UTEVA/неорганични киселини (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>) и UTEVA/CCl<sub>3</sub>COOH и на голям брой нередкоземни елементи, чиито радионуклиди съпътстват получаването на РЗЕ, в система UTEVA/неорганични киселини (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). На основа на коэффициентите на разпределение са определени факторите на разделяне за някои двойки елементи.

**2.** Определени са коэффициентите на разпределение на РЗЕ в система DN/неорганични киселини (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) и DN/органични киселини (CH<sub>3</sub>COOH, CCl<sub>3</sub>COOH). Установено е, че изследваните РЗЕ (Ce, Pm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu) имат много добра сорбция върху смолата DN и показват коэффициенти на разпределение по-големи от 3000 в система DN/HClO<sub>4</sub>, докато в система DN/CCl<sub>3</sub>COOH при концентрация на CCl<sub>3</sub>COOH 0.01-0.2 M се наблюдават различия, които позволяват разделяне на някои двойки елементи. Стойности на коэффициентите на разпределение, позволяващи разделянето на Y от РЗЕ и на РЗЕ на индивидуални елементи, се наблюдават в системи DN/HCl и DN/CH<sub>3</sub>COOH в различни концентрационни интервали.

**3.** Установено е, че изследваните хроматографски смоли с активни молекули съответно фосфонат (UTEVA) и дигликол-амид (DN), насочено синтезирани и използвани за разделяне на актиноиди, могат да се използват в условията на екстракционна хроматография както за разделяне на нередкоземни (Zr, Hf, Ra, Ac, Th, Y, Nb), така и за разделяне на РЗЕ от нередкоземни примеси, и за получаване на индивидуални РЗЕ.

**4.** Установено е, че разтвори на оцетната киселина с много висока концентрация (16 M) причиняват структурни промени на изследваната смола DN, вероятно поради разкъсване на връзки между основата на смолата и активната молекула.

**5.** Познатият метод за разделяне на РЗЕ от Та мишена чрез  $\alpha$ -HIBA и катионообменната смола AMINEX A6 е модифициран чрез въвеждането в схемата на смолата UTEVA и е получена сума от радионуклиди на голям брой РЗЕ (Y, La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Tm, Lu), чисти от нередкоземни примеси.

**6.** На основа на получените резултати за коэффициентите на разделяне на РЗ и нередкоземни елементи е предложена схема за групово отделяне на получените при

облъчване на Та мишена РЗЕ от Та, W, Hf и Zr, при съчетаване на познатата и добре изучена Dowex-50 и изследваната в дисертационния труд UTEVA и степенно елуиране с 8 и 3 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HCl.

Някои от резултатите имат **приносен характер**:

Получени са за първи път коефициенти на разпределение K<sub>d</sub> на РЗЕ в система DN(TODGA)/HCl в разтвори с концентрация на HCl, по-ниска от 0,1 М (до 0,001 М), както и в система DN/CH<sub>3</sub>COOH.

Получени са фактори за разделяне с UTEVA (DP[PP]), които надвишават литературните данни (за съседните елементи Eu и Gd съответно  $\beta_{Eu/Gd} = 3$  (елуент 0,05 М CCl<sub>3</sub>COOH),  $\beta_{Eu/Gd} = 4$  (елуент 0,1 М CCl<sub>3</sub>COOH)), за двойката нередкоземни d-елементи Hf и Zr  $\beta_{Hf/Zr} = 14$  в система UTEVA/HNO<sub>3</sub> (3 М HNO<sub>3</sub>).

Модифицирана е известна методика, използваща катионит AMINEX и елуент амониев  $\alpha$ -НІВА, чрез провеждането ѝ при обикновена температура и незначително налягане и въвеждане на смолата UTEVA (DP[PP]), което позволява работа с опростена апаратура и съкращаване на етап на допълнителното пречистване на всеки отделен РЗЕ.

Изследвана е за първи път възможността за разделяне на торий от големи количества Nd и Yb и са определени коефициентите на разпределение на торий върху UTEVA в разтвори на нитрати на двата РЗЕ. Резултатите са важни поради необходимостта от разделяне на РЗЕ от отработено ядрено гориво.

### Литература

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*, Adv. Inorg. Chem. (1972) 657–669. doi:10.1016/j.jaap.2011.11.019.
2. R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* (1976) A32, 751.
3. А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев, *Редкоземельные металлы, Металлургия, Москва, 1987.*
4. С. К. Vyas, P. M. Joshirao, V. K. Manchanda, Perchloric acid: A promising medium for the chromatographic separation of <sup>90</sup>Y from <sup>90</sup>Sr, *Sep. Purif. Technol.* 124 (2014) 179–185. doi:10.1016/j.seppur.2014.01.026.
5. G. Marinov, A. Marinova, M. Milanova, S. Happel, N. A. Lebedev, A. Drokhlyansky, N. Mirzayev, D. V. Karaivanov, D. V. Filosofov, Sorption of Rare-Earth Elements and Ac on UTEVA Resin in Different Acid Solutions, *Solvent Extr. Ion Exch.* 35 (2017) 280–291. doi:10.1080/07366299.2017.1336404.
6. D. V. Filosofov, et al. Behavior of Actinium, Alkaline, and Rare Earth Elements in Sr-Resin/Mineral Acid Systems, *Solvent Extr. Ion Exch.* 33 (2015) 496–509. doi:10.1080/07366299.2015.1046293.

## Научни публикации, свързани с дисертацията

### Статии

1. **G. M. Marinov**, A. P. Marinova, D. V. Medvedev, J. A. Dadakhanov, M. M. Milanova, S. Happel, V. I. Radchenko, D. V. Filosofov. Determination of distribution coefficients (Kd) of various radionuclides on UTEVA resin; *Radiochimica Acta*, 104 (10) (2016) 735–742,
2. **G. Marinov**, A. Marinova, M. Milanova, S. Happel, N. A. Lebedev, Abigail Drokhlyansky, Nijat Mirzayev, D. V. Karaivanov, D. V. Filosofov; Sorption of Rare-Earth Elements and Ac on UTEVA Resin in Different Acid Solutions; *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35 ( 4) (2017) 280–291.

### Доклади

#### *A. Устни доклади*

1. Marinova A. P., **Marinov G. M.**, Dadakhanov J. A., Happel S., Radchenko V. I., Filosofov D. V.; Determination of distribution coefficients (Kd) of various radionuclides on UTEVA resin; LXV International Conference on Nuclear Physics "Nucleus 2015", 29.06-03.07. 2015, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia.
2. **Маринов Г.**, Баймуханова А. Е., Миланова М., Философов Д. В., Многоэлементные определения коэффициентов распределения в системе «сорбент раствор» с использованием радионуклидных меток.; Вторая научно-практическая конференция "Природа, общество, человек", 30.11 - 02.12. 2016, Университет Дубна, Дубна, Россия
3. **G. Marinov**, A. Marinova, M. Milanova, S. Happel, D.V.Filosofov, Behavior of rare-earth elements and Ac in system UTEVA- acid solution; 10-th Chemistry Conference (10CC), Faculty of Chemistry at University of Plovdiv „Paisii Hilendarski”, 9-11.10. 2016, Пловдив, България.
4. **G. Marinov**, A. Marinova, M. Milanova, S. Happel, D. V. Filosofov, Research on the sorption of REE and Ac on DN resin with different acids, 2017, International Conference on Chemistry, Scientific Tree Group, Rome, Italy.
5. **Маринов Г.**, Миланова М., Философов Д. В.; Семинар по физике низких энергий и структуре атомного ядра; Лаборатория ядерных проблем, 04.06.2018. Получение, разделение и применение радиоактивных изотопов при исследовании соединений редкоземельных элементов. Конференц-зал НЭОЯСиРХ, ЛЯП, ОИЯИ, Дубна. Россия.

### ***Б. Постеру***

1. A. P. Marinova , **G. M. Marinov** , J. A. Dadakhanov , S. Happel , V. I. Radchenko , D. V. Filosofov; Determination of distribution coefficients of radionuclides set for UTEVA resin.; 40th meeting of the PAC for Nuclear Physics, 27-28. 01. 2014, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia
2. **G. Marinov**, M. Milanova, D. V. Filosofov; Determination of the distribution coefficients of lanthanides on UTEVA resin using radioisotope markers 7th Black Sea Basin Conference on analytical chemistry, 10-15. 09. 2015, Golden Sands, Bulgaria.
3. Marinova A. P., **Marinov G. M.**, Dadakhanov J. A., Happel S., Radchenko V. I., Filosofov D.V., Separations of number of elements on UTEVA resin; LXV International Conference on Nuclear Physics "Nucleus 2015", 29.06-03.07. 2015, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
4. **G. Marinov**, A. Marinova, M. Milanova, S. Happel and D.V.Filosofov; Behavior of rare-earth elements and Ac in system UTEVA- acid solution; 9<sup>th</sup> International Conference on Nuclear And Radiochemistry – NRC9, Nuclear and Radiochemistry Division (DNRC) of the European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS)., 29.08.-2.09.2016, Helsinki, Finland.
5. **G. Marinov**, A. Marinova, M. Milanova, S. Happel and D.V.Filosofov; Behavior of rare-earth elements and Ac in system UTEVA- acid solution; 9th National Conference on Chemistry (9NCC), 20.09-01.10. 2016, Union of Chemists in Bulgaria, София, България
6. **G. Marinov**, M. Milanova, D. V. Filosofov Separation and Purification of REE with the use of chromatographic methods; 7th meeting of the PAC for Nuclear Physics at International Conference Centre, 17-18. 01. 2018, JINR, Dubna