

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Nd<sup>3+</sup>—ВОДА—АЗОТНАЯ  
КИСЛОТА—ТОДГА—СО<sub>2</sub> И ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ  
ИОНОВ НЕОДИМА**

**Я.И. Зуев** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1278-3984. Эл. почта: zuev@supercritical.ru (*для переписки*)

**М.О. Костенко** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru

**М.Ю. Синёв** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru

**О.О. Паренаго** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: orapenago@scf-tp.ru

**В.Б. Барановская** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-0076-9990. Эл. почта: baranovskaya@list.ru

©2023 г. Поступила в редакцию 23.11.2023 г. Прошла рецензирование 01.12.2023 г.  
Принята к публикации 01.12.2023 г.

Изучены некоторые равновесия в системе Nd<sup>3+</sup>—вода—азотная кислота—ТОДГА—СО<sub>2</sub> (ТОДГА — N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид, или тетра-*n*-октиламид дигликолевой кислоты) и эффективность экстракции ионов Nd<sup>3+</sup> из водных растворов в фазу сверхкритического (СК) СО<sub>2</sub> при 313—353 К и 18,0—40,0 МПа. Показано, что в отсутствие ТОДГА переход ионов Nd<sup>3+</sup> в СК-фазу не происходит. Эффективность экстракции возрастает при снижении температуры и с увеличением концентрации азотной кислоты (C<sub>АК</sub>) в водном растворе. При 313 К, C<sub>АК</sub> > 1,5 моль/л, содержании ТОДГА не менее 100 моль/г-ат. Nd и давлении СО<sub>2</sub>, обеспечивающем полное растворение ТОДГА (> 19,0 МПа), наблюдается полный переход Nd<sup>3+</sup> в СК-фазу. С ростом содержания в системе ионов неодима происходит увеличение давления и количества СО<sub>2</sub>, необходимое для полного растворения ТОДГА. Это связано, по-видимому, со снижением интенсивности межмолекулярных взаимодействий в СК-фазе при переходе в нее полярных комплексов Nd с ТОДГА и нитрат-ионами.

**Ключевые слова:** экстракция, неодим, диоксид углерода, ТОДГА, азотная кислота, фазовое равновесие.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их многочисленные соединения широко используются в различных областях техники — радиоэлектронике, оптике, оптоэлектронике, приборостроении, металлургии, лакокрасочной промышленности, атомной энергетике. Они входят в состав магнитных материалов с рекордными характеристиками и катализаторов различных процессов, в т. ч. окислительных превращений легких углеводородов (La, Nd, Sm), нейтрализации выхлопных газов автомобилей и дожигания сажевых частиц (в первую очередь Ce).

Несмотря на относительно высокое суммарное содержание в земной коре, РЗЭ редко образуют индивидуальные минералы и месторождения. Как правило,

они содержатся в других рудах в количестве, не превышающем нескольких процентов, что делает их выделение и концентрирование многостадийным, ресурсо- и энергозатратным процессом. Дополнительно затрудняет получение индивидуальных РЗЭ их присутствие в природе в виде смесей и близость химических свойств. По этим причинам разработка методов селективного выделения РЗЭ из смесей различного состава является актуальной практической задачей.

Перспективным методом выделения и разделения элементов с близкими химическими свойствами является экстракция с использованием селективных комплексонов (лигандов). Константы нестойкости комплексов с такими комплексонами различных ионов (в т.ч. катионов РЗЭ  $\text{Ln}^{3+}$  с близкими, но несколько отличными ионными радиусами) могут различаться и по-разному зависеть от различных параметров (например, кислотности среды). Кроме того, растворимость таких комплексов в различных средах может различаться, что делает возможным использование экстракционного процесса для разделения сложных смесей элементов и/или концентрирования отдельных элементов или их групп.

Среди описанных в литературе лигандов, способных связывать ионы  $\text{Ln}^{3+}$ , в течение долгого времени особое внимание привлекают соединения, содержащие одновременно несколько типов донорных атомов, имеющих неподеленные пары электронов, т.е. основные центры Льюиса различной силы («жесткости»). Такие комплексоны с большей вероятностью способны селективно связывать ионы, различающиеся зарядом, размерами и особенностями строения электронных оболочек. К их числу относятся полидентатные лиганды, содержащие в одной молекуле одновременно «жесткие» кислородные и более «мягкие» азотные донорные центры. К этому типу соединений относятся диамиды дикарбоновых кислот, хорошо известные как комплексоны для многозарядных катионов [1–5]. Период их интенсивных исследований для указанных применений приходится на последние десятилетия [6–10].

Среди указанных соединений наибольшее внимание привлекает тетра-*n*-октиламид дигликолевой кислоты — ТОДГА (рис. 1) ввиду близости комплекса его свойств к оптимальному для выделения и разделения многозарядных ионов металлов, включая ионы РЗЭ. Можно считать, что это соединение и его свойства на данный момент изучены наиболее подробно в данном классе лигандов.

Исследование свойств содержащих ТОДГА экстракционных систем показывает, что эффективность выделения извлекаемого элемента возрастает с ростом степени окисления его катиона. При исследовании распределения ионов РЗЭ между водной и органической фазами показано также, что с увеличением ионного радиуса коэффициент распределения, т.е. эффективность выделения целевого компонента, снижается [8].

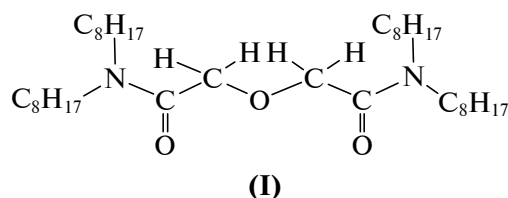
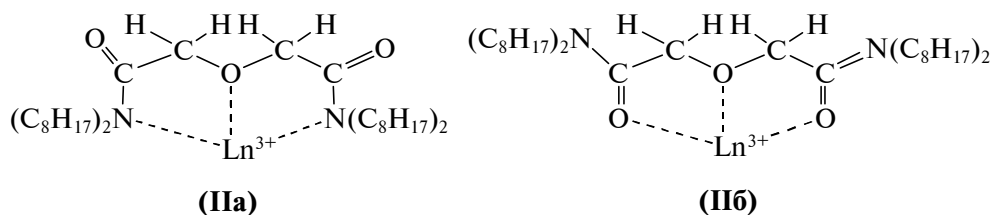


Рис. 1. Строение молекулы тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (ТОДГА)



**Рис. 2.** Строение комплексов иона  $Ln^{3+}$  с молекулой тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (ТОДГА)

С ионами  $Ln^{3+}$  ТОДГА способен образовывать комплексы двух типов, структура которых приведена на рис. 2. В них присутствует сразу два устойчивых пятичленных цикла. Обычно рассматривается комплекс строения (IIa), в котором связи с ионом металла образуют атомы азота амидных групп и мостиковый (эфирный) атом кислорода.

Вследствие того, что ионы  $Ln^{3+}$  имеют большой размер, они способны координировать более одной молекулы полидентатного лиганда (в данном случае ТОДГА), либо образовывать смешанные комплексы, включающие помимо ТОДГА другие молекулы или ионы, например анионы кислот. В последнем случае комплексы могут быть электро-нейтральными, что делает энергетически выгодным их переход из водного раствора в неполярную или малополярную фазу экстрагента, не смешивающегося с водой. Этому также способствует наличие в молекуле ТОДГА четырех достаточно крупных *n*-октильных заместителей в амидогруппах, придающих и самой молекуле ТОДГА, и образуемому ею комплексу с ионом  $Ln^{3+}$ , гидрофобность и способность переходить в гидрофобный растворитель.

Можно отметить, что на основе диамидных лигандов создаются не только экстракционные системы, но и селективные ионообменные смолы [11–14], мембранные материалы [15–19], сенсоры [16, 19, 20], а также селективные сорбенты [21–24].

Рассмотренные системы для экстракции, концентрирования и разделения ионов  $Ln^{3+}$  используются, в основном, для их перевода из водных в неводные органические среды или в ионные жидкости. Однако все возрастающее внимание привлекает возможность использования в качестве экстракционных сред СК-флюидов. Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) применительно к процессам извлечения и концентрирования металлов интересна отсутствием отсутствием объемных стоков органических растворителей и возможностью относительно легкой регенерации экстрагента путем сбрасывания давления и повторного компримирования. При сбросе давления происходит также выделение экстрагированного комплекса в высококонцентрированной форме, что облегчает все дальнейшие операции с ним. В целом, технология, основанная на процессах СФЭ, является потенциально малоотходной и ресурсосберегающей.

К сожалению, число публикаций, в которых описано использование СФЭ для выделения металлов группы РЗЭ, а также актиноидов, невелико. Имеется несколько работ, в которых используются СК среды на основе диоксида углерода, а в качестве лиганда — трибутилфосфат (ТБФ) [25–30]. В работе [31] исследовано распределение ионов  $Nd^{3+}$  в системе вода—азотная кислота—ТОДГА— $CO_2$  и продемонстрирована перспективность использования СК-среды, содержащей

ТОДГА и  $\text{CO}_2$ , с точки зрения выделения ионов неодима из его азотнокислых водных растворов.

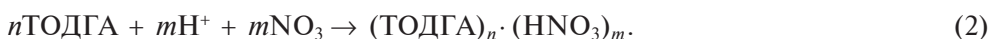
Имеются также работы [32–34], авторы которых используют СК-фреоны, в частности  $\text{HFC-134a}$ , в качестве экстракционной среды. Указывается, что использование фреона  $\text{HFC-134a}$  позволяет снизить давление процесса экстракции по сравнению с СК- $\text{CO}_2$  [35]. В свою очередь, СК- $\text{CO}_2$  имеет неоспоримое преимущество перед фреонами (даже «дружественными к озону») по экологичности и, что немаловажно при относительно большой производительности процесса, по стоимости. К тому же, более низкие давления процесса экстракции с использованием СК-фреонов, что отмечено в [35], имеют существенное преимущество в достаточно специфической области — при работе с радиоактивными актиноидами и при переработке отработанного ядерного топлива. Следует также отметить, что в каждом конкретном случае требуется оптимизация процесса экстракции по многим параметрам, поэтому заранее невозможно предсказать конкретные величины давления в той или иной системе, при которых выделение целевого компонента будет наиболее эффективным.

Ранее [36] нами были изучены фазовые равновесия в системе вода—азотная кислота—ТОДГА—СК- $\text{CO}_2$  и показано, что равновесия в ней сложным образом зависят от содержания каждого компонента и параметров состояния. Отмечено, что закономерности, характерные для двойной системы ТОДГА—СК- $\text{CO}_2$ , не могут быть перенесены на четырехкомпонентную систему вода—азотная кислота—ТОДГА— $\text{CO}_2$ , поскольку присутствие в ней высокополярных воды и азотной кислоты оказывает критически сильное воздействие на переход ТОДГА во флюидную фазу, несмотря на весьма низкую растворимость в ней этих соединений. Можно полагать, что введение в систему еще одного компонента — иона РЗЭ, способного образовывать прочные комплексы с ТОДГА и координировать молекулы воды и нитрат-анионы, может также сложным образом сказаться на распределении компонентов между водной и СК-фазами.

Имеются данные о том, что дигликольамиды, в т. ч. ТОДГА, экстрагируют ионы металлов ( $\text{Me}^{n+}$ ) из азотнокислых водных растворов в виде нейтральных комплексов, которые образуются с участием нитрат-анионов [37]:



В этом случае увеличение концентрации нитрат-ионов должно способствовать сдвигу равновесия в сторону образования комплекса и более полному извлечению целевого компонента из водного раствора. С другой стороны, увеличение концентрации азотной кислоты может снизить доступность свободного лиганда за счет образования комплексов  $(\text{ТОДГА})_n \cdot (\text{HNO}_3)_m$ , где  $n = 1-4$  (при  $m = 1$ ),  $m = 1-3$  (при  $n = 1$ ) [38–40]:



В целом, несмотря на наличие литературных данных об использовании СФЭ и ТОДГА в качестве лиганда для извлечения РЗЭ из азотнокислых растворов, систематические данные о фазовых равновесиях в соответствующих многокомпонентных системах отсутствуют. В связи с этим, цель данной работы — получение данных о влиянии состава системы и параметров состояния на распределение ионов РЗЭ между азотнокислым водным раствором и СК-фазой на основе

$CO_2$  в присутствии ТОДГА в качестве комплексона. В качестве модельного был выбран ион неодима, для которого уже имелись литературные данные об эффективности его экстракции в СК-фазу в системе вода—азотная кислота—ТОДГА—СК  $CO_2$  [31].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали:

- нитрат неодима (х.ч., «Центр технологий лантан», Россия);
- ТОДГА (АО «Аксион — редкие и драгоценные металлы», Россия);
- диоксид углерода (ГОСТ 8050-85, «Linde Gas Rus», Россия);
- концентрированную азотную кислоту (х.ч., ос.ч., «Prime Chemicals Group», Россия);
- гидроксид натрия (х.ч., «Химия 21 век», Россия);
- стандартный (титрованный) раствор соляной кислоты («Уралхиминвест», Россия).

ТОДГА подвергали дополнительной очистке, как описано в [36].

Растворы азотной кислоты с концентрациями 0,1, 1,5 и 3 моль/л готовили разбавлением исходного реактива дистиллированной водой. Конечную концентрацию растворов подтверждали титрованием раствором NaOH в дистиллированной воде, концентрацию которого устанавливали титрованием стандартным 0,1 н. раствором HCl. Каждую пробу титровали не менее двух раз для исключения случайной ошибки. В качестве индикатора использовали фенолфталеин.

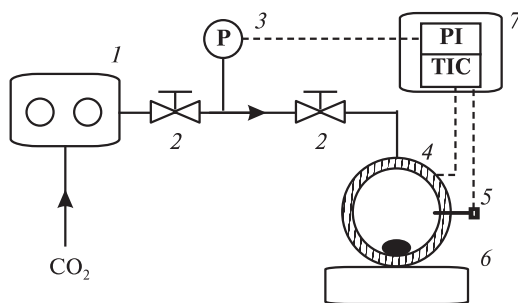
Для приготовления Nd-содержащих растворов, рассчитанное количество нитрата неодима растворяли в указанных растворах азотной кислоты различной концентрации.

#### Фазовые равновесия в системе

#### $Nd^{3+}$ —вода—азотная кислота—ТОДГА—СК- $CO_2$

Для изучения равновесий в системе Nd—вода—азотная кислота—ТОДГА—СК- $CO_2$  использовали установку, схема которой изображена на рис. 3.

В автоклав (смотровую ячейку) объемом 26 мл помещали 5 мл азотнокислого раствора неодима определенной концентрации и определенный объем



**Рис. 3.** Схема экспериментальной установки:

1 — насос  $CO_2$ , 2 — игольчатые вентили, 3 — датчик давления, 4 — смотровая ячейка с электрической нагревательной рубашкой, 5 — термопара, 6 — магнитная мешалка, 7 — электронный блок контроля температуры и давления

ТОДГА (0,25 или 0,5 мл); массу ТОДГА (около 0,23 или 0,46 г, соответственно) уточняли взвешиванием. Затем в автоклав небольшими порциями при заданной температуре и интенсивном перемешивании подавали  $\text{CO}_2$  до исчезновения отдельной фазы ТОДГА или до достижения предельного давления 40,0 МПа. После этого систему выдерживали 20 мин при интенсивном перемешивании, проводили взвешивание автоклава для определения количества введенного  $\text{CO}_2$  и отбирали 2 мл водной фазы. Отобранную пробу анализировали на остаточное содержание ионов неодима.

### Определение концентрации ионов неодима

Содержание ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в пробах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Метод основан на измерении интенсивностей аналитических эмиссионных линий определяемых элементов при впрыске раствора в высокочастотную индуктивно связанную плазму для возбуждения спектра излучения с последующим определением содержания данных элементов по градуировочным зависимостям.

Анализ проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США) при следующих рабочих параметрах: выходная мощность генератора — 1150 Вт, скорость распылительного потока — 0,60 л/мин., скорость плазмообразующего потока 0,35 л/мин, скорость охлаждающего потока — 10 л/мин. Для достижения максимальной чувствительности измерения проводили в режиме аксиального обзора плазмы.

Растворы для построения градуировочной зависимости готовили из одноэлементного стандартного раствора (Inorganic Ventures, США) с концентрацией неодима 1 г/л путем его разбавления до концентраций 0,5, 1, 10, 50 и 100 мг/л 1 %-ным раствором азотной кислоты, для приготовления которого использовали азотную кислоту марки ос.ч. по ГОСТ 11125 и деионизированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Экстракция ионов неодима в СК-фазу

Опыты проводили сериями, в которых фиксировали некоторые параметры для изучения равновесий в системе. Условия проведения и результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Первую серию опытов (1—3) проводили без введения ТОДГА в систему при давлении ~30,0 МПа. В этой серии изменения концентрации неодима в водном растворе при варьировании концентрации азотной кислоты и температуры (313—353 К) не зафиксированы. Иными словами, в отсутствие комплексообразователя переход неодима в СК-фазу не наблюдается.

Во второй серии опытов (4—12) фиксировали более высокое содержание ТОДГА (~0,46 г) и низкую концентрацию ионов неодима (~55,5 мг/л). Оценивали влияние концентрации азотной кислоты на распределение ионов неодима и на систему в целом.

В этой серии показано, что:

— количество  $\text{CO}_2$ , необходимое для полного перехода ТОДГА во флюидную фазу, снижается с ростом температуры и возрастает при увеличении концентрации азотной кислоты в исходном растворе; при этом суммарное

**Фазовые равновесия в системе  $Nd^{3+}$ —вода—азотная кислота—ТОДГА— $CO_2$  и эффективность сверхкритической флюидной экстракции ионов неодима**

Таблица 1

**Массы ТОДГА ( $m_{ТОДГА}$ ) и  $CO_2$  ( $m_{CO_2}$ ), равновесные значения суммарного давления ( $P$ ) и концентрации ионов неодима в водной фазе ( $C_{ост.Nd}$ ) при различных исходных концентрациях азотной кислоты ( $C_{HNO_3}^0$ ) и неодима ( $C_{Nd}^0$ ) в водном растворе**

№	$C_{HNO_3}^0$ , моль/л	$C_{Nd}^0$ , мг/л	$T$ , К	$m_{ТОДГА}$ , г	$m_{CO_2}$ , г	$m_{CO_2}/m_{ТОДГА}$	$P$ , МПа	$C_{ост.Nd}$ , мг/л
1	3,0	105,96	313	0	301,70	—	30,17	105,23
2	3,0	105,96	333	0	300,00	—	30,00	105,23
3	3,0	105,96	353	0	301,70	—	30,17	105,23
4	0,1	55,50	313	0,46	17,59	38,24	18,69	48,57
5	0,1	55,50	333	0,47	16,64	35,40	24,54	46,63
6	0,1	55,50	353	0,46	15,33	33,33	27,42	47,45
7	1,5	53,60	313	0,45	18,55	41,22	24,41	<0,1
8	1,5	53,60	333	0,46	17,07	37,11	26,95	<0,1
9	1,5	53,60	353	0,45	15,69	34,87	29,33	<0,1
10	3,0	55,60	313	0,45	19,99	44,42	37,92	<0,1
11	3,0	55,60	333	0,46	18,81	40,89	38,07	<0,1
12	3,0	55,60	353	0,46	17,17	37,33	37,91	<0,1
13	1,5	112,10	313	0,45	18,66	41,47	25,66	<0,1
14	1,5	112,10	333	0,46	17,11	37,20	27,30	<0,1
15	1,5	112,10	353	0,48	15,87	33,06	29,96	0,92
16	1,5	112,10	313	0,23	17,71	77,00	19,06	<0,1
17	1,5	112,10	333	0,23	16,82	73,13	24,85	3,51
18	1,5	112,10	353	0,21	15,45	73,57	27,80	14,09
19	1,5	164,76	313	0,23	18,07	78,57	22,14	0,20
20	1,5	164,76	333	0,23	16,74	72,78	27,21	29,10
21	1,5	164,76	353	0,24	15,49	64,54	28,01	60,05
22	1,5	290,05	313	0,23	18,22	79,22	23,51	0,14
23	1,5	290,05	333	0,27	17,62	65,26	31,42	72,76
24	1,5	290,05	353	0,23	16,15	70,22	32,91	247,70
25	1,5	458,70	313	0,24	18,56	80,70	25,57	2,67
26	1,5	458,70	333	0,23	17,09	74,30	34,20	310,90
27	1,5	458,70	353	0,23	16,43	71,43	34,71	318,90
28	1,5	601,80	313	0,25	18,8	75,20	28,30	4,35
29	1,5	601,80	333	0,24	18,15	75,62	35,40	347,40

Окончание таблицы 1

№	$C_{\text{HNO}_3}^0$ , моль/л	$C_{\text{Nd}}^0$ , мг/л	$T$ , К	$m_{\text{ТОДГА}}$ , г	$m_{\text{CO}_2}$ , г	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{ТОДГА}}$	$P$ , МПа	$C_{\text{ост.Nd}}$ , мг/л
30	1,5	601,80	353	0,23	16,77	72,91	36,07	548,90
31	1,5	808,30	313	0,23	19,46	84,61	30,70	5,62
32	1,5	808,30	333	0,23	18,18	79,04	35,00	341,70
33	1,5	808,30	353	0,23	16,93	73,61	38,74	459,40
34	3,0	316,00	313	0,24	19,91	82,96	35,50	<0,1
35	3,0	316,00	333	0,23	18,64	81,04	36,17	<0,1
36	3,0	316,00*	353	0,23	17,31	75,26	40,00	<0,1
37	3,0	461,08	313	0,23	19,64	85,39	36,25	<0,1
39	3,0	461,08	333	0,23	18,44	80,17	38,79	<0,1
39	3,0	461,08*	353	0,23	17,37	75,52	40,50	5,48
40	3,0	738,00*	313	0,23	20,03	87,09	39,75	<0,1

\* — пожелтение СК-фазы.

давление в системе возрастает с ростом температуры, несмотря на снижение количества  $\text{CO}_2$ ;

— с ростом концентрации азотной кислоты возрастает эффективность перехода неодима в СК-фазу: уже при ее концентрации 0,1 моль/л остаточная концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в водной фазе снижается более чем вдвое; при более высоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в водной фазе становится ниже порога определения.

В следующей серии (опыты 13—18) при фиксированной концентрации ионов неодима и азотной кислоты варьировали температуру в диапазоне 313—353 К при двух, отличающихся вдвое, содержаниях ТОДГА в системе. Результаты показывают, что при прочих равных (или близких) условиях количество остаточного неодима в водной фазе возрастает с ростом температуры. Кроме того, снижение вдвое содержания ТОДГА также приводит к возрастанию величины  $C_{\text{ост.Nd}}$ . Это позволяет оценить минимальное количество ТОДГА, необходимое для выделения в СК-фазу данного количества неодима (0,56 мг, или  $3,9 \cdot 10^{-6}$  г-ат.) из водного раствора. При 313 К оно равно  $\sim 0,24$  г ( $\sim 0,4$  ммоль), или  $\sim 10^3$  моль/г-ат. неодима.

Представляет интерес сравнение результатов опытов 9 и 15. Оно показывает, что примерно двукратное увеличение  $C_{\text{Nd}}^0$  при близких значениях всех остальных параметров приводит к появлению некоторого уверенно определяемого остаточного количества Nd в водной фазе (хотя и  $< 1\%$  от исходного).

Дальнейшее уточнение соотношения содержания Nd в водной и СК-фазах возможно по результатам опытов 16—33. Считая в первом приближении все параметры (кроме содержания Nd в системе) в этих опытах постоянными, можно рассчитать зависимость концентрации Nd в СК-фазе ( $C_{\text{Nd-СК}}$ ) от величины  $C_{\text{ост.Nd}}$  и величины коэффициента межфазного распределения:

$$K = C_{\text{Nd-СК}}/C_{\text{ост.Nd}} \quad (3)$$

**Фазовые равновесия в системе  $Nd^{3+}$ —вода—азотная кислота—ТОДГА— $CO_2$  и эффективность сверхкритической флюидной экстракции ионов неодима**

Если считать, что объемы водной и СК-фаз не изменяются и равны 5 и 21 мл соответственно (см. Экспериментальную часть), то массы Nd в водной и СК-фазах в равновесии равны (в мг)  $5C_{\text{ост.Nd}}$  и  $5(C_{\text{Nd}}^0 - C_{\text{ост.Nd}})$  соответственно. Тогда величина  $C_{\text{Nd-СК}}$  будет равна:

$$C_{\text{Nd-СК}} = 5/21 \cdot (C_{\text{Nd}}^0 - C_{\text{ост.Nd}}) \approx 0,24 \cdot (C_{\text{Nd}}^0 - C_{\text{ост.Nd}}). \quad (4)$$

Величины  $C_{\text{ост.Nd}}$ ,  $C_{\text{Nd-СК}}$  и  $K$ , рассчитанные по результатам опытов 16—33, приведены в табл. 2. Приведенные данные показывают, что несмотря на значительный разброс, при низких концентрациях неодима в водной фазе величина  $K$ , как правило, выше, т. е. наблюдается нелинейная зависимость между  $C_{\text{ост.Nd}}$  и  $m_{\text{Nd-СК}}$ . По данным табл. 2 можно проследить тенденцию к снижению величины  $K$  с ростом температуры проведения эксперимента.

Наконец, сравнение результатов серий опытов 22—33 и 34—40 показывает, что двукратное увеличение концентрации азотной кислоты в исходном водном растворе приводит к резкому возрастанию эффективности перехода неодима в СК-фазу. Количественно оценить этот эффект по данным проведенных экспериментов не представлялось возможным, поскольку остаточные (равновесные) концентрации Nd в водной фазе в большинстве опытов 34—40 оказались ниже величины порога определения.

Полученные данные позволяют оценить некоторые граничные величины содержания компонентов системы, обеспечивающих полноту экстракции неодима в СК-фазу. Так, при мольных отношениях количеств  $[ТОДГА]/[Nd^{3+}] \geq 200$  ( $\sim 0,46$  г ТОДГА) и  $[HNO_3]/[Nd^{3+}] \geq 2000$  происходит практически полный переход ионов неодима в СК-фазу, наблюдаемый во всем изученном диапазоне температур (313—353 К). При снижении отношения количеств  $[ТОДГА]/[Nd^{3+}]$  до  $\sim 70$ —90, эффективность экстракции заметно снижается.

При снижении отношения количеств  $[ТОДГА]/[Nd^{3+}]$  до  $\sim 100$  и  $[HNO_3]/[Nd^{3+}]$  ниже 2000 наблюдалась заметная зависимость эффективности экстракции ионов  $Nd^{3+}$  от температуры. Так, при 343 К и давлении исчезновения фазы ТОДГА их исходная концентрация в водной фазе снижается на 87,5 %, при 333 К — на 97 %, а при 313 К они практически полностью переходят в СК-фазу. Таким образом, снижение температуры способствует повышению эффективности экстракции ионов  $Nd^{3+}$  ТОДГА-содержащим экстрагентом на основе СК- $CO_2$ .

Таблица 2

**Равновесные концентрации неодима в водной и СК-фазах в условиях опытов 16—33 и величины коэффициентов распределения между фазами  $K = C_{\text{Nd-СК}}/C_{\text{ост.Nd}}$**

313 К			333 К			353 К		
$C_{\text{ост.Nd}}$	$C_{\text{Nd-СК}}$	$K$	$C_{\text{ост.Nd}}$	$C_{\text{Nd-СК}}$	$K$	$C_{\text{ост.Nd}}$	$C_{\text{Nd-СК}}$	$K$
0	26,7	—	3,51	25,8	7,35	14,09	23,3	1,56
0,2	39,2	196	29,1	32,3	1,11	60,05	24,9	0,41
0,14	69,0	493	72,76	51,7	0,71	247,7	10,1	0,041
2,67	108,5	40,6	310,9	35,1	1,13	318,9	33,3	0,105
4,35	142	32,6	347,4	60,5	0,17	548,9	12,6	0,023
5,62	191	34,0	341,7	111,05	0,325	459,4	83,0	0,18

Если ограничиться температурой 313 К, то, как видно из табл. 1 (опыты 16—33), 0,23 г ТОДГА является оптимальным содержанием лиганда в системе при приведенных условиях. Так, при мольном отношении количеств  $[\text{HNO}_3]/[\text{ТОДГА}] \approx 20$  наблюдается переход более 99 % неодима в СК-фазу во всем диапазоне концентраций. Как уже отмечено, повышение температуры приводит к резкому снижению эффективности экстракции при тех же содержаниях компонентов в системе.

С ростом концентрации азотной кислоты в водном растворе эффективность экстракции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  резко возрастает. Если при  $\sim 260$ -кратном мольном избытке  $\text{HNO}_3$  по отношению к  $\text{Nd}^{3+}$  в исходном водном растворе степень перехода  $\text{Nd}^{3+}$  в СК-фазу составляет около 20 % (опыты 4—6), то при 15-кратном возрастании концентрации  $\text{HNO}_3$  при прочих равных условиях в диапазоне 313—353 К (опыты 7—12) наблюдается практически полный переход неодима в СК-фазу. Дальнейшее повышение концентрации азотной кислоты (опыты 34—39) позволяет почти полностью экстрагировать на порядок большее количество неодима. Однако при 353 К наблюдается пожелтение СК-фазы, связанное, по-видимому, с частичным окислением ТОДГА азотной кислотой, что весьма нежелательно. Таким образом, оптимальное содержание азотной кислоты в растворе, при котором достигается эффективное извлечение неодима без деградации лиганда, близко к 1,5 моль/л.

В целом, можно констатировать, что в диапазоне температур 313—353 К и давлений 18,0—38,0 МПа наблюдается достаточно высокая растворимость в СК фазе комплексов неодим—ТОДГА—азотная кислота, обеспечивающая количественную экстракцию неодима из водного раствора при содержании в нем азотной кислоты  $\geq 1,5$  моль/л и мольном соотношении  $[\text{ТОДГА}]/[\text{Nd}^{3+}] \geq 15$ .

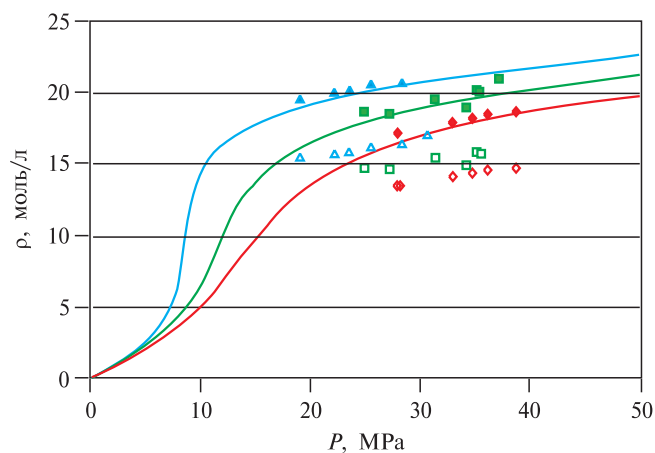
Несмотря на то, что с ростом содержания ТОДГА и азотной кислоты наблюдается полный переход неодима в СК-фазу, с ростом его концентрации в водном растворе также требуется большее количество  $\text{CO}_2$  для растворения комплекса, что, в свою очередь, увеличивает необходимое давление в системе. Представляет отдельный интерес рассмотрение влияния неодима на межфазное равновесие в изучаемой системе.

### **Влияние ионов неодима на равновесие между жидкой (водной) и СК-фазами**

Проведенные эксперименты позволили отметить несколько закономерностей, не касающихся напрямую эффективности экстракции неодима в СК-фазу, но дающие дополнительную информацию о равновесиях в изучаемой сложной системе.

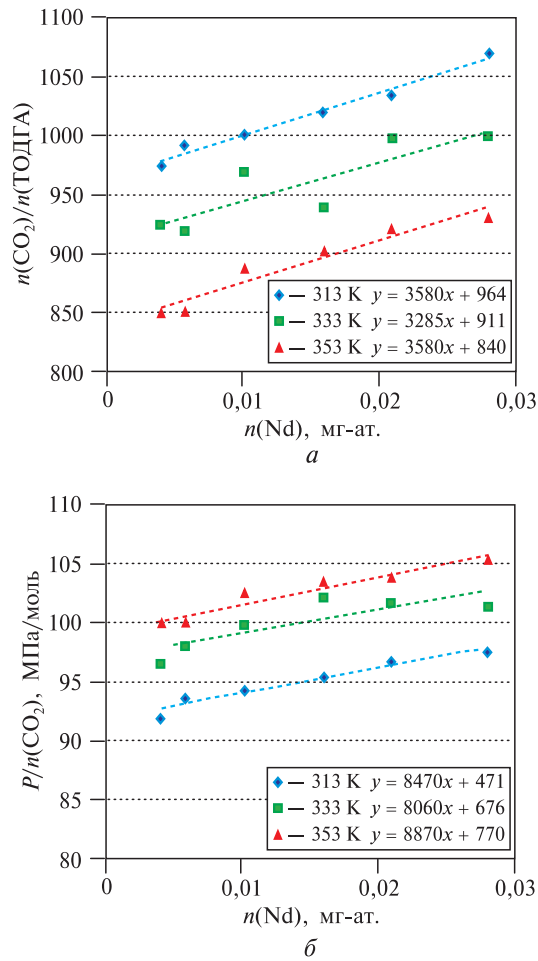
О состоянии СК-фазы и ее отличия от фазы чистого СК- $\text{CO}_2$  могли бы указать данные о ее составе и плотности. К сожалению, определение этих параметров весьма затруднено тем, что нам не известны точные объемы каждой фазы в равновесии, а также количества воды и азотной кислоты, переходящие в СК-фазу, и растворенного в водной фазе  $\text{CO}_2$ . На рис. 4 (см. цв. вкладку) приведены величины концентрации  $\text{CO}_2$  в СК-фазе, полученные из предположения о том, что его количеством в водной фазе можно пренебречь. Для вычисления концентраций использовали две величины объема, занимаемого СК-фазой. «Сплошные» символы соответствуют разности между объемами автоклава и введенного в него исходно водного раствора. «Светлые» символы соответствуют величинам, полученным делением количества  $\text{CO}_2$  на полный

Вкладка к статье Я.И. Зуева, М.О. Костенко, М.Ю. Синёва,  
О.О. Паренаго, В.Б. Барановской «Фазовые равновесия в системе  
 $\text{Nd}^{3+}$ —вода—азотная кислота—ТОДГА— $\text{CO}_2$  и эффективность  
сверхкритической флюидной экстракции ионов неодима»



**Рис. 4.** Зависимость плотности чистого СК- $\text{CO}_2$  (данные [41], сплошные линии) и концентрации  $\text{CO}_2$  в СК-фазе (символы) от суммарного давления. «Сплошные» символы — величины концентрации, рассчитанные как отношение числа молей  $\text{CO}_2$  в системе к разности объемов автоклава и введенного в него исходно водного раствора; «светлые» символы соответствуют величинам, полученным делением количества  $\text{CO}_2$  на полный объем автоклава

Вкладка к статье Я.И. Зуева, М.О. Костенко, М.Ю. Синёва, О.О. Паренаго, В.Б. Барановской «Фазовые равновесия в системе  $\text{Nd}^{3+}$ —вода—азотная кислота—ТОДГА— $\text{CO}_2$  и эффективность сверхкритической флюидной экстракции ионов неодима»



**Рис. 5.** Зависимость количества  $\text{CO}_2$  (в молях на моль ТОДГА), необходимого для полного исчезновения отдельной органической фазы (а), и отношение величины общего давления к числу молей  $\text{CO}_2$  (б) от количества неодима в системе

объем автоклава, т. е. в предположении, что весь объем занят СК-фазой. Можно полагать, что реальный объем СК-фазы находится между двумя величинами, использованными в расчетах. Соответственно, величины концентрации  $CO_2$  в СК-фазе могут лежать в диапазоне, задаваемом двумя рассчитанными значениями для каждой температуры и содержания Nd в системе.

На том же рисунке кривыми представлены данные о плотности  $CO_2$  из базы данных NIST [41] в интересующем нас интервале температур и давлений. Из приведенных данных видно, что неопределенность, задаваемая отсутствием информации о величинах объемов фаз, не позволяет сделать надежных выводов об отклонении концентрации  $CO_2$  в СК-фазе от величины плотности чистого  $CO_2$  (в тех же единицах моль/л). Соответственно, не удастся сделать обоснованных выводов о состоянии этой фазы, в частности, о том, каким образом присутствие неодима влияет на систему межмолекулярных взаимодействий в ней.

Тем не менее, другие зависимости позволяют сделать однозначный вывод о том, что присутствие в системе ионов неодима в количестве  $\sim 0,0039$ — $0,028$  мг-ат. (что соответствует величинам  $C_{Nd}^0$  в опытах 16—33) оказывает влияние на растворимость ТОДГА в СК- $CO_2$ . Как видно из данных, приведенных на рис. 5 (см. цв. вкладку), в присутствии ионов  $Nd^{3+}$  наблюдаются следующие изменения:

— количество  $CO_2$ , необходимое для полного растворения ТОДГА (исчезновения органической фазы), линейно возрастает с увеличением количества неодима в системе (рис. 5а);

— аналогичным образом линейно растет величина отношения давления, при котором исчезает органическая фаза, к количеству введенного в систему  $CO_2$  (рис. 5б).

Эти результаты указывают на то, что при введении в систему ионов неодима происходит снижение суммарной интенсивности межмолекулярных взаимодействий в СК-фазе, что связано, скорее всего, со значительными размерами комплексов ионов  $Nd^{3+}$  с ТОДГА и нитрат-ионами. Возможно также, что на состояние в целом неполярной СК-фазы оказывает влияние высокая полярность этих комплексов.

При проведении экспериментов было также отмечено, что отбираемые на анализ пробы водной фазы после экстракции во всех случаях опалесцировали из-за образования эмульсии ТОДГА. После нескольких часов выдержки капли ТОДГА коалесцировали и всплывали на поверхность, а раствор становился прозрачным. Вероятно, в присутствии  $CO_2$  под давлением растворимость ТОДГА в водной фазе увеличивается, а при последующей декомпрессии и удалении растворенного в воде  $CO_2$  ТОДГА снова отделяется в виде отдельной фазы с образованием неустойчивой эмульсии.

Результаты серий опытов 25—27 и 37—39 показывают, что двукратное увеличение концентрации азотной кислоты приводит к некоторому увеличению количества  $CO_2$ , необходимого для полного исчезновения органической фазы, и к повышению суммарного равновесного давления. Определить причины этих изменений на основании имеющихся данных достаточно сложно, поскольку с ростом концентрации кислоты наблюдается переход дополнительного количества ионов неодима в виде комплекса в СК-фазу, последствия чего для состояния этой фазы рассмотрены выше. В результате разделить эффекты увеличения кислотности водной фазы и роста величины  $C_{Nd-CK}$  не представляется возможным.

Следует отметить, что абсолютная погрешность использованного в работе метода кислотно-основного титрования выше, чем количество азотной кислоты, переходящей в СК-фазу, что было показано ранее [36]. Только в эксперименте при 353 К и исходной концентрации кислоты в водной фазе 3,0 моль/л удалось зафиксировать существенное снижение ее концентрации после экстракции до величины ~1 % от исходной. Однако, как уже указывалось, при этом наблюдается появление желтого окрашивания СК-фазы, вызванного, по-видимому, окислением ТОДГА азотной кислотой с образованием оксида азота NO<sub>2</sub>. При протекании химических процессов такого рода уже нельзя говорить об эффективности процесса экстракции, как такового.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования образцов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siddall III T.H.* // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. No1. P. 863.
2. *Siddall III T.H., Good M.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 149.
3. *Gasparini G.M., Grossi G.* // Sep. Sci. Technol. 1980. Vol. 15. P. 825.
4. *Gasparini G.M., Grossi G.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. P. 1233.
5. *Condamines N., Musikas C.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10. P. 69.
6. *Sasaki Y., Choppin G.R.* // Anal. Sci. 1996. Vol. 12. P. 225.
7. *Tachimori S., Suzuki S., Sasaki Yu.* // J. At. Energy Soc. Jpn. 2001. Vol. 43. No 12. P. 1235.
8. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. P. 91.
9. *Sasaki Y., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 21.
10. *Sasaki Yu., Zhu Zh.-X., Sugo Yu., Kimura T.* // J. Nuclear Sci. Technol. 2007. Vol. 44. No 3. P. 405.
11. *Arko B.T., Dan D., Adelman S.L., Kimball D.B., Kozimor S.A., Nhu Lam M., Mocko V., Shafer J.C., Stein B.W., Thiemann S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. Vol. 60. No 39. P. 14282.
12. *Rychkov V., Baulin V., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Smyshlyaev D., Botalov M., Semenishchev V., Malyshev A., Taukin A., Yuldashbaeva A., Gaidashov E.* // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 204. P. 105720.
13. *Yadav A.G., Valsala T.P., Bhatt R.B., Mohapatra P.K.* // J. Chromatography A. 2022. Vol. 1669. P. 462928.
14. *Flores R., Momen M.A., Healy M.R., Moyer B.A., Bryantsev V.S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40. No 1–2. P. 6.
15. *Bhattacharyya S.A., Kuma D.K., Mohapatra P.K.* // Separation Science and Technology (Philadelphia), 2019. Vol. 54. No. 9. P. 1512.
16. *Khaydukova M., Militsyn D., Karnaukh M., Grüner B., Selucky' P., Babain V., Wilden A., Kirsanov D., Legin A.* // Chemosensors. 2019. Vol. 7. No 3. P. 41.
17. *Kumar R., Ansari S.A., Kandwal P., Mohapatra P.K.* // Applied Radiation and Isotopes. 2021. Vol. 170. P. 109604.
18. *Mahanty B., Verma P.K., Mohapatra P.K., Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Radiochimica Acta. 2022. Vol. 110. No 4. P. 229.
19. *Legin A.V., Babain V.A., Kirsanov D.O., Mednova O.V.* // Sensors and Actuators. B: Chemical. 2008. Vol. 131. No 1. P. 29.
20. *Mahanty B., Satpati A.K., Mohapatra P.K.* // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 808. P. 340.
21. *Zhang A., Kuraoka E., Kumagai M.* // Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 50. No 1. P. 35.

22. Horiuchi Y., Watanabe S., Sano Y., Takeuchi M., Kida F., Arai T. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2021. Vol. 330. P. 237.
23. Kostenko M., Parenago O. // Molecules. 2022. Vol. 27. No 1. P. 31.
24. Milyutin V.V., Fedoseev A.M., Shilov V.P., Nekrasova N.A. // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. No 2. P. 171.
25. Samsonov M.D., Wai C.M., Lee S.C., Kulyako Y.M., Smart N.G. // Chem. Commun. 2001. No 18. P. 1868. DOI: 10.1039/B103468P
26. Trofimov T.I., Samsonov M.D., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M. // Mendeleev Commun. 2001. No 4. P. 129.
27. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M. // J. Nuclear Sci. Technol. 2002. Suppl 3. Nov. P. 263.
28. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 5. С. 453.
29. Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Myasoedov B.F. // Mendeleev Commun. 2003. No 6. P. 15.
30. Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Katachev V.A., Murzin A., Shafikov D. // ISSF. 2009. Pr.116. P. 264.
31. Kanekar A.S., Pathak P.N., Mohapatra P.K. // Separation Science and Technology (Philadelphia). 2015. Vol. 50. No 3. P. 471.
32. Камачёв В.А., Шадрин А.Ю., Мурзин А.А., Шафиков Д.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 3. С. 48.
33. Shadrin A., Katachev V., Murzin A., Shafikov D. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. P. 347.
34. Камачёв В.А., Бабаин В.А., Киселева Р.Н., Мурзин А.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Якимович С.И., Зерова И.В. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 6. С. 602.
35. Камачёв В.А. Извлечение соединений актинидов растворами экстрагентов в озон-дружественных фреонах. Автореферат дис. к.тех.н. 2017. Радиевый институт им. В.Г. Хлопина. СПб. Спец. 02.00.14 — Радиохимия.
36. Костенко М.О., Паренаго О.О., Синёв М.Ю., Зуев Я.И., Лажко А.Э. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 3. С. 60.
37. Chen J., Wang S., Wang X. // Proc. Int. Conf. Global'2003. New Orleans, LA, Sept. 2003. Vol. 2. P. 1915.
38. Nigond L., Musikas C., Cuillerdier C. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1994. Vol. 12. P. 297.
39. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Бессонов А.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 37.
40. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. // Analytica Chimica Acta. 2004. Vol. 527. No 2. P. 163.
41. NIST Chemistry WebBook, SRD 69, сетевой адрес: <https://webbook.nist.gov>.

---

---

**PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Nd<sup>3+</sup>—WATER—NITRIC ACID—  
—TODGA—CO<sub>2</sub> AND THE EFFICIENCY OF SUPERCRITICAL FLUID  
EXTRACTION OF NEODYMIUM IONS**

**Y.I. Zuev** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1278-3984. E-mail: [zuev@supercritical.ru](mailto:zuev@supercritical.ru) (for correspondence)

**M.O. Kostenko** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7151-678X. E-mail: [kostenko@supercritical.ru](mailto:kostenko@supercritical.ru)

**M.Yu. Sinev** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: [mysinev@yandex.ru](mailto:mysinev@yandex.ru)

**O.O. Parenago** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: [oparenago@scf-tp.ru](mailto:oparenago@scf-tp.ru)

**V.B. Baranovskaya** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-0076-9990. E-mail: baranovskaya@list.ru

Some equilibria in the system  $\text{Nd}^{3+}$ —water—nitric acid—TODGA— $\text{CO}_2$  (TODGA — N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide) and the efficiency of extraction of  $\text{Nd}^{3+}$  ions from aqueous solutions into the supercritical (SC)  $\text{CO}_2$ -based phase at 313–353 K and 180–400 bar were studied. It has been shown that in the absence of TODGA, the transfer of  $\text{Nd}^{3+}$  ions to the SC-phase does not occur. The extraction efficiency increases with decreasing temperature and with increasing concentration of nitric acid ( $C_{\text{NA}}$ ) in the aqueous solution. At 313 K,  $C_{\text{NA}} \geq 1.5$  mol/l, TODGA content not less than 100 mol/g-at. Nd and  $\text{CO}_2$  pressure ensuring complete dissolution of TODGA ( $> 19$  MPa), a complete transfer of  $\text{Nd}^{3+}$  to the SC-phase is observed. As the content of neodymium ions in the system increases, the pressure and amount of  $\text{CO}_2$  required for complete dissolution of TODGA increases too. This is apparently due to a decrease in the intensity of intermolecular interactions in the SC-phase at increasing concentration in it of large and polar Nd complexes with TODGA and nitrate ions.

**Key words:** extraction, neodymium, carbon dioxide, TODGA, nitric acid, phase equilibrium.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. Studies of samples by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma were carried out using the equipment of the shared experimental facilities supported by IGIC RAS state assignment.

## REFERENCES

1. *Siddall III T.H.* // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. No 1. P. 863.
2. *Siddall III T.H., Good M.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 149.
3. *Gasparini G.M., Grossi G.* // Sep. Sci. Technol. 1980. Vol. 15. P. 825.
4. *Gasparini G.M., Grossi G.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. P. 1233.
5. *Condamines N., Musikas C.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10. P. 69.
6. *Sasaki Y., Choppin G.R.* // Anal. Sci. 1996. Vol. 12. P. 225.
7. *Tachimori S., Suzuki S., Sasaki Yu.* // J. At. Energy Soc. Jpn. 2001. Vol. 43. No 12. P. 1235.
8. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. P. 91.
9. *Sasaki Y., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 21.
10. *Sasaki Yu., Zhu Zh.-X., Sugo Yu., Kimura T.* // J. Nuclear Sci. Technol. 2007. Vol. 44. No 3. P. 405.
11. *Arko B.T., Dan D., Adelman S.L., Kimball D.B., Kozimor S.A., Nhu Lam M., Mocko V., Shafer J.C., Stein B.W., Thiemann S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. Vol. 60. No 39. P. 14282.
12. *Rychkov V., Baulin V., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Smyshlyaev D., Botalov M., Semishchev V., Malyshev A., Taukin A., Yuldashbaeva A., Gaidashov E.* // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 204. P. 105720.
13. *Yadav A.G., Valsala T.P., Bhatt R.B., Mohapatra P.K.* // J. Chromatography A. 2022. Vol. 1669. P. 462928.
14. *Flores R., Momen M.A., Healy M.R., Moyer B.A., Bryantsev V.S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40. No 1–2. P. 6.

15. *Bhattacharyya S.A., Kuma D.K., Mohapatra P.K.* // Separation Science and Technology (Philadelphia), 2019. Vol. 54. No. 9. P. 1512.
16. *Khaydukova M., Milityn D., Karnaukh M., Grüner B., Selucký P., Babain V., Wilden A., Kirsanov D., Legin A.* // Chemosensors. 2019. Vol. 7. No 3. P. 41.
17. *Kumar R., Ansari S.A., Kandwal P., Mohapatra P.K.* // Applied Radiation and Isotopes. 2021. Vol. 170. P. 109604.
18. *Mahanty B., Verma P.K., Mohapatra P.K., Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Radiochimica Acta. 2022. Vol. 110. No 4. P. 229.
19. *Legin A.V., Babain V.A., Kirsanov D.O., Mednova O.V.* // Sensors and Actuators. B: Chemical. 2008. Vol. 131. No 1. P. 29.
20. *Mahanty B., Satpati A.K., Mohapatra P.K.* // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 808. P. 340.
21. *Zhang A., Kuraoka E., Kumagai M.* // Separat. and Purific. Technology. 2006. Vol. 50. No 1. P. 35.
22. *Horiuchi Y., Watanabe S., Sano Y., Takeuchi M., Kida F., Arai T.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2021. Vol. 330. P. 237.
23. *Kostenko M., Parenago O.* // Molecules. 2022. Vol. 27. No 1. P. 31.
24. *Milyutin V.V., Fedoseev A.M., Shilov V.P., Nekrasova N.A.* // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. No 2. P. 171.
25. *Samsonov M.D., Wai C.M., Lee S.C., Kulyako Y.M., Smart N.G.* // Chem. Commun. 2001. No 18. P. 1868. DOI: 10.1039/B103468P
26. *Trofimov T.I., Samsonov M.D., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M.* // Mendeleev Commun. 2001. No 4. P. 129.
27. *Samsonov M.D., Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M.* // J. Nuclear Sci. Technol. 2002. Suppl 3. Nov. P. 263.
28. *Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2003. V. 45, P. 503. DOI:10.1023/A:1026272228330.
29. *Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Myasoedov B.F.* // Mendeleev Commun. 2003. No 6. P. 15.
30. *Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Kamachev V.A., Murzin A., Shafikov D.* // ISSF. 2009. Pr.116. P. 264.
31. *Kanekar A.S., Pathak P.N., Mohapatra P.K.* // Separation Science and Technology (Philadelphia). 2015. Vol. 50. No 3. P. 471.
32. *Kamachev V.A., Shadrin A.Yu., Murzin A.A., Shafikov D.N.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. No 3. P. 48. (in Russ.)
33. *Shadrin A., Kamachev V., Murzin A., Shafikov D.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. P. 347.
34. *Kamachev V.A., Babain V.A., Kiseleva R.N., Murzin A.A., Smirnov I.V., Shadrin A.Yu., Yakimovich S.I., Zerova I.V.* // Radiochemistry. 2003. Vol. 45, P. 602. DOI:10.1023/B:RACH.0000015759.79741.b7.
35. *Kamachev V.A.* Extraction of actinide compounds by extractant solutions in ozone-friendly freons. Abst candid. techn. sciences. 2017. Radium Institute named after. V.G. Khlopinina. Saint-Petersburg. Spec. Radiochemistry (in Russ.).
36. *Kostenko M.O., Parenago O.O., Sinev M.Y., Zuev Ya.I., Lazhko A.E.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2022. No 3. P. 60. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.3.007 (in Russ.)
37. *Chen J., Wang S., Wang X.* // Proc. Int. Conf. Global'2003. New Orleans, LA, Sept. 2003. Vol. 2. P. 1915.
38. *Nigond L., Musikas C., Cuillerdier C.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1994. Vol. 12. P. 297.
39. *Milutin V.V., Nekrasova N.A., Bessonov A.A.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. No 1. P. 37. DOI: 10.31857/S0033831121010068.
40. *Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T.* // Analytica Chimica Acta. 2004. Vol. 527. No 2. P. 163.
41. NIST Chemistry WebBook, SR