

SAINT-PETERSBURG UNIVERSITY

Manuscript copyright

Harb Ahmed Hamdy Aly

**Determination of strontium-90 by its daughter isotope yttrium-90 in
alkaline carbonate medium**

Scientific specialization 1.4.13. Radiochemistry

Dissertation is submitted for the degree of
Candidate of Chemical Sciences (PhD)

Scientific supervisors:
Doctor of chemical sciences, Professor
Igor Valentinovich Smirnov

Saint Petersburg

2023

Table of Contents

Acknowledgments	6
CHAPTER 1: Introduction.....	7
1.1 Topic Relevance	7
1.2 Research purpose	8
1.3 Research objectives.....	8
1.4 Scientific novelty	8
1.5 Practical significance of the work.....	8
1.6 Methodology and method of research	9
1.7 Thesis Statements to be Defended.....	9
1.8 Work Approbation and Publications	9
1.9 Dissertation Structure	11
CHAPTER 2: Literature Review	12
2.1 Strontium	12
2.2 Yttrium.....	13
2.2.1 Yttrium isotopes.....	14
2.2.2 Production of Yttrium-90	15
2.3 Analytical determination of ⁸⁹ Sr and ⁹⁰ Sr.....	15
2.3.1 Analytical strategies for the determination of radio-strontium (⁸⁹ Sr + ⁹⁰ Sr)	15
2.3.2 Sample preparation of Sr	16
2.3.2.1 Sample pretreatment of Sr.....	16
2.3.2.2 Chemical separation of Sr(II).....	19
2.3.2.2.1 Selective precipitation of Sr(II).....	19
2.3.2.2.2 Liquid–liquid extraction (LLE).....	21
2.3.2.2.2.1 Synergistic solvent extraction	24
2.3.2.2.3 Extraction chromatography (EC)	24
2.3.2.2.4 Ion exchange/ion chromatography	25
2.3.3 Determination of ⁸⁹ Sr and ⁹⁰ Sr.....	26

2.4 Aim of work.....	28
CHAPTER 3: Experimental	30
3.1 Reagents.....	30
3.1.1 Ligands and diluents	30
3.1.2 Inorganic reagents and solution	30
3.1.3 Spectrophotometric determination of yttrium using Arsenazo (III).....	32
3.1.3.1 Aresenazo III purification.....	32
3.1.3.2 The method is carried out as follows.....	33
3.1.4 Apparatus and analysis	34
3.2 Yttrium oxide dissolution and dissolution kinetics	36
3.3 Extraction and stripping experiments and regeneration studies	36
CHAPTER 4: Y(III) solubility in carbonate media	38
4.1 Study Y(III) solubility in carbonate media.....	38
4.2 Y(III) solubility in carbonate media after alkaline roasting	38
4.2.1 Y(III) recovery after NaOH roasting 1 hr at 350 °c.....	39
4.2.2 Y(III) recovery after Na ₂ CO ₃ roasting 1 hr at 900 °c	40
4.2.3 Y(III) recovery after NaOH/Na ₂ CO ₃ roasting 1 hr at 300 °c.....	40
4.2.4 Y(III) recovery after Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ roasting 1 hr at 600 °c	40
4.2.5 Recovery of Y(III) in presence of alumina and silica at room temperature	41
4.2.6 Recovery of Y(III) after roasting in presence of Al ₂ O ₃ and NaSiO ₃	41
4.2.6.1 Y(III) recovery after roasting Na ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ roasting at 600 °c	42
4.2.6.2 Y(III) recovery after NaOH/ Na ₂ CO ₃ roasting at 300 °c	42
4.2.6.3 Y(III)recovery in presence of Al ₂ O ₃ and NaSiO ₃ together after Na ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ roasting at 600 °c	42
4.2.7 Adsorption study of Y(III) carbonate by Al ₂ O ₃ and SiO ₂	43
4.3 Kinetics dissolution study of Y ₂ O ₃	43
4.4 Conclusion chapter 4	45
CHAPTER 5: Liquid-liquid extraction of Y(III) and Y/Sr separation	46
5.1 Liquid-liquid extraction of Y(III) and Y/Sr separation	46

5.1.1 Yttrium extraction and Y/Sr separation using oxime (8HQ).....	46
5.1.1.1 Effect of diluents on yttrium extraction using 8HQ.....	46
5.1.1.2 Effect of carbonate media on yttrium extraction using 8HQ	47
5.1.1.3 Effect of pH on yttrium extraction using 8HQ.....	47
5.1.1.4 Yttrium extraction isotherm using 8HQ.....	48
5.1.1.5 Y/Sr separation using 8HQ.....	50
5.1.1.6 8HQ solubility into aqueous phase.....	50
5.1.1.7 Complex structural study of 8HQ and Y(III)	51
5.1.2 Yttrium extraction and Y/Sr separation using hydroxyl aromatic ligands (HALs)	54
5.1.2.1 Yttrium extraction as a function of pH using HALs	54
5.1.2.2 Solubility of 2,3DHN into aqueous phase.....	54
5.1.2.3 Yttrium extraction isotherm using 2,3DHN	55
5.1.2.4 The structural study of the Y-2,3DHN complex	55
5.1.3 Yttrium extraction using MTOAC.....	59
5.1.4 Synergetic yttrium extraction	60
5.1.4.1 The molar ratio of the synergistic mixture	66
5.1.4.2 Yttrium extraction isotherm of 2,3DHN/MTOAC.....	66
5.1.4.3 Re-extraction studies of yttrium	66
5.1.4.4 Stability of the extractant 2,3DHN/MTOAC	69
5.1.4.5 Effect of contact time on yttrium extraction	69
5.1.4.6 Separation studies of Y(III)/Sr(II).....	70
5.1.4.7 The structural study of the 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/MTOAC ...	72
5.2 Conclusion chapter 5	74
CHAPTER 6: Determine ^{90}Sr in soil sample by its daughter ^{90}Y	76
6.1 Effect of organic acids on yttrium extraction	76
6.2 Yttrium recovery from sand by alkaline carbonate leaching followed by solvent extraction (2,3DHN, MTOAC in toluene)	77
6.3 Yttrium recovery from soil and ^{90}Y determination	80
6.3.1 Yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction (1 st system)	80

6.3.1.1 The effect of alkaline roasting mixture $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ratio on yttrium leaching from soil	82
6.3.2 Yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction (2 nd system)	83
6.3.3 Yttrium recovery from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction (3 rd system)	86
6.4 Conclusion chapter 6	88
Final conclusions	91
LIST OF FIGURES	93
LIST OF TABLES	96
References	98

Acknowledgments

My sincere gratitude goes out to my supervisor, Prof. Smirnov Igor Valentinovich, for providing me the chance to pursue my PhD and for his support over the past four years. His professional and personal insight and patience were crucial for the success of the current study.

My thanks for the generous support and discussion from Prof. Yermolenko Yury Evgenyevich, Karavan Maria Dmitrievna, Timoshenko Vladislav Vladimirovich, Igor Blancev, and Kalinin Evgeny Olegovich are really beyond words. They made major contributions that helped me finish my PhD program. Their insightful criticism and constructive advice are crucial to completing my PhD thesis on schedule.

Many thanks to Avenirov Alexey Konstantinovich, Eremin Vyacheslav Valentinovich, Andreeva Alesya, Brechalov Alexander, Babitova Ekaterina, Alexandrov Timofey and Maltseva Taisiya; I appreciate all your support, assistance, and interesting conversation.

I am thankful to Saint Petersburg State University for its kind hospitality during my stay at the Department of Radiochemistry, where this work originated.

I am deeply grateful for the support and grant (EGY-6013/18) provided to conduct my Ph.D. research through the Joint Executive Program between the Ministry of Higher Education of Egypt and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

I would like to thank my big family —my dad, my mom, all my brothers, and my sisters—for their support and love. Finally, I would like to say a big thank you to my wife Hend and my daughters Malika and Leen for their support and patience.

CHAPTER 1: Introduction

1.1 Topic Relevance

Strontium (Sr) is an alkaline earth metal highly chemically reactive its atomic number 38 and has four naturally occurring stable isotopes: ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.86%), ^{87}Sr (7.0%) and ^{88}Sr (82.58%) the remaining Sr isotopes are radioactive. Strontium has physical and chemical properties similar to calcium and barium (group-2 periodic table) [1–5].

^{90}Sr is the most important strontium isotopes, which has the longest half-life of 28.9 y. Radio-strontium (^{90}Sr) globally exist since early beginning of the nuclear weapons tests, and locally from authorized (nuclear facilities-nuclear fuel reprocessing industries) or unauthorized releases (nuclear power plant accidents), and it has been precipitated worldly and accumulated in marine environments. ^{90}Sr can cause great external radiation doses to humans and other living things, in addition, ^{90}Sr easily enter food chain, accumulates in the bone and teeth of human body causing a chronic internal radiation dose, back to its long biological half-life of ^{90}Sr (50 years) in human body and the bone marrow receives high energy β rays along with the production of daughter nuclide ^{90}Y through β -decay.

Because of its critical consequences for human health and environment, the scrutiny of ^{90}Sr activity levels in environmental samples has been of considerable interest, the great challenge for the ^{90}Sr measurement its complicated analytical procedures, since ^{90}Sr is a purely β -radioactive nuclide, its determination based on β -ray measurement requires high chemical separation to eliminate interferences. the classical technique of Sr separation is time-consuming and produces large amounts of chemical hazards [1–7].

The availability of mass-detection (MS) analytical method is rising regards to approaches such as inductively coupled plasma quadrupole MS (ICP-QMS), multiple collector ICP-MS (MC-ICP-MS) with a collision reaction cell etc., but, MS analytical methods are usually interfered by isobaric and polyatomic structure, in addition, compared

to β -radiometric methods, the minimum detection limits of radiometric β methods are dramatically lower [8].

1.2 Research purpose

The main purpose of this thesis is to separate $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ from aqueous carbonate media by liquid-liquid extraction (LLE), aiming to validate new-fast radiometric method for ^{90}Sr determination in soil samples by its daughter ^{90}Y .

1.3 Research objectives

To fulfill those purposes, it was necessary to perform the following main tasks:

1. Study the solubility and solubility kinetics of Y_2O_3 in different alkaline carbonate media.
2. Determine the optimum extraction conditions for $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ separation by assessing different extractants to separate yttrium from aqueous carbonate media.
3. Study yttrium separation from the real soil sample using alkaline carbonate.
4. Validation of the obtained data to verify the radiometric procedure efficiency for ^{90}Sr determination in a soil sample.

1.4 Scientific novelty

The scientific novelty of this work is the possibility of $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ separation from alkaline carbonate media using liquid-liquid extraction examined for the first time. In addition, implement the obtained data to verify radiometric procedure for ^{90}Sr determination in soil sample.

1.5 Practical significance of the work

The practical significance of $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ separation in carbonate solution is to apply our methods to determine ^{90}Sr in soil sample, avoiding handling difficulties and hazards

of classical nitric acid process. In addition, in this case, the analysis time is significantly reduced since there is no need to wait for the $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ equilibrium to be reached. This method gives opportunity to use a selective solvent extraction agent for ^{90}Y and or ^{90}Sr .

1.6 Methodology and method of research

In this work: we studied Y_2O_3 solubility and solubility kinetics in different alkaline media. We screened different extractants for yttrium in carbonate media. We studied different parameter affect extraction experiments. We tested our new method for ^{90}Sr determination.

1.7 Thesis Statements to be Defended

The following provisions are claimed to defend the dissertation research:

1. Study Y_2O_3 solubility and kinetics in various alkaline carbonate mediums.
2. ^{90}Y separation from carbonate media was studied for the first-time using LLE.
3. A new synergism was achieved using MTOAC and different extractant.
4. The obtained data were implemented to verify a new-fast radiometric method for ^{90}Sr determination.

1.8 Work Approbation and Publications

Based on the materials of the thesis, 3 scientific articles and 5 abstracts were published at international and Russian conferences.

List of Publications:

The results were published in the following peer-reviewed scientific journals indexed in the Scopus and Web of Science databases:

1. Sheha R.R. et al. Removal of ethylenediaminetetraacetic acid and its cobalt complex by layered double hydroxide/titanium dioxide from aqueous solution // Desalin. Water Treat. 2016. Vol. 57, № 35. P. 16466–16472.
2. Smirnov I. et al. YTTRIUM-90 SEPARATION IN CARBONATE MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION // RAD Conference Proceedings. RAD Centre, 2021.
3. Ahmed Hamdy Aly Harb, I.V. Balantsev, M.D. Karavan I.V.S. Extraction of yttrium from carbonate media by mixtures of aromatic dihydroxy compounds with methyltrioctylammonium carbonate // Radiochemistry. 2023. Vol. 2.

List of Conferences:

The results were reported in the following scientific conferences:

1. The International Conference on Sciences and Humanities "Science SPbU – 2020", St. Petersburg, Russia, December 25, 2020, <https://events.spbu.ru/events/science-spbu>: "CARBONATES DISSOLUTION OF YTTRIUM OXIDE AS A GREEN PRETREATMENT STAGE OF 90SR/90Y DETERMINATION IN SOIL SAMPLES".
2. International conference in natural sciences and humanities "Science SPbU – 2021", St. Petersburg, Russia, December 28, 2021, <https://events.spbu.ru/events/nauka-2021>; Harb A. H., Ermolenko Y. E. "SOLVENT EXTRACTION OF YTTRIUM FROM AQUEOUS CARBONATE BY DI-HYDROXYL LIGAND".
3. 9th International Conference on Radiation in Various Field of Research "Rad 2021" Igor Smirnov, Ahmed Hamdy Aly Harb, Igor Balantsev, Maria Karavan "YTTRIUM-90 SEPARATION IN CARBONATE MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION".
4. 10th International Conference on Radiation in Various Field of Research "Rad 2022" Igor Smirnov, Ahmed Hamdy Aly Harb, Igor Balantsev, Maria Karavan "104 Selective yttrium recovery from carbonate media with a new mixture of quaternary ammonium carbonate and different polyphenolic ligands".
5. Санкт-Петербург 26-30 сентября 2022 X Российская конференция РАДИОХИМИЯ-2022, Харб Ахмед Хамди Али, Баланцев И.В., Смирнов И.В.,

Караван М.Д. “экстракция иттрия из карбонатных сред новыми системами на основе дигидроксиароматических лигандов и карбоната метилтриоктиламмония”.

1.9 Dissertation Structure

The dissertation consists of six chapters: an introduction, a literature review, an experimental part, the fourth chapter presenting the results obtained on Y_2O_3 solubility and kinetics in alkaline carbonate media, the fifth chapter discussing the results obtained on Y(III) extraction from carbonate media, the sixth chapter discussing the results obtained on ^{90}Sr determination from soil by its daughter ^{90}Y , a list of figures, a list of tables, and finally the list of references.

The total volume of the thesis is 107 pages, with 41 figures and 22 tables. The list of references contains 118 items.

CHAPTER 2: Literature Review

2.1 Strontium

Strontium is a group II alkaline earth element (cycle 4 periodic table), it presents great chemical similarity to group members calcium, barium, and radium. Strontium occurs in only one valence state (II), it does not form strong organic or inorganic complexes and is commonly present in solution as Sr^{2+} . Natural occurring strontium is a mixture of four stable isotopes: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , and ^{88}Sr , the remaining Sr isotopes are radioactive (eg. (e.g., ^{82}Sr , ^{83}Sr , ^{85}Sr , ^{89}Sr , ^{90}Sr) [1].

The most significant strontium radioisotopes in the environment are ^{89}Sr and ^{90}Sr because both are fission products with longer half-lives than the other radioisotopes. ^{90}Sr is of major concern in environmental contamination and nuclear processes, ^{90}Sr ($E_{\text{max}}= 546$ keV, $t_{1/2}=28.8$ y) and ^{89}Sr ($E_{\text{max}}= 1495$ keV, $t_{1/2}= 50.57$ d) the main environmental sources are atmospheric nuclear weapons testing, nuclear accidents, and discharges from nuclear facilities [1–6]. ^{90}Sr (high fission yield (5.7% for ^{235}U) is normally in equilibrium with its ^{90}Y daughter ($E_{\text{max}}= 2280$ keV and $t_{1/2}= 64.05$ hours) Figure 2.1, fallout from nuclear weapons testing is primarily responsible for the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ concentrations found globally in the environment[1,4,6,9]. In nuclear explosions or reactor accidents the term “radio-strontium” is used for two strontium isotopes of ^{90}Sr and ^{89}Sr , other short-lived strontium radioisotopes, e.g., ^{91}Sr ($t_{1/2}= 10$ hours), ^{92}Sr ($t_{1/2}= 3$ hours), and ^{91}Y ($t_{1/2}= 59$ d), are also released [1,2]. ^{89}Sr shares the same biological significance and has a much shorter physical half-life; therefore, it will not have the same long-term environmental impact as ^{90}Sr [2].

Strontium isotopes have biological significance because they are alkaline earth metals and share the same chemical behavior of calcium. Therefore, radio-strontium (epically ^{90}Sr) can replace calcium in the biosphere and, enter the food chain, reach and accumulates in humans (bone and teeth), hence ^{90}Sr gained radiotoxicity and its monitoring is crucial [1,8].

^{89}Sr and ^{90}Sr (as well as ^{90}Y) are pure β -emitters. Since β -radiation is not monoenergetic, spectral resolution of the individual nuclides is difficult and highly specific radiochemical separation is necessary prior to measurement. Milk, teeth, meat, vegetation, water, soil, urine, and bone are the typical sample matrices that have been analyzed in environmental monitoring [1,2,10].

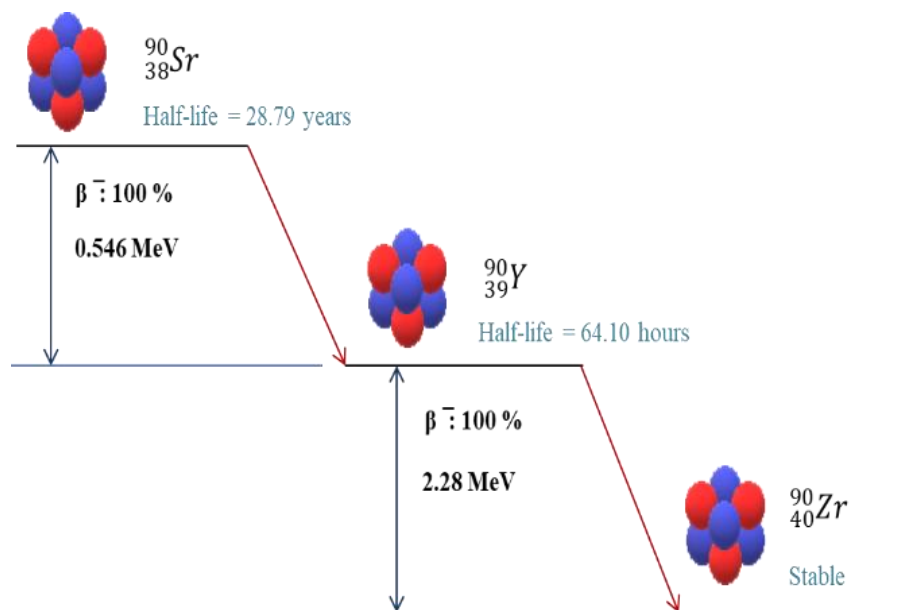


Figure 2.1 ^{90}Sr decay scheme

2.2 Yttrium

Yttrium is a monoisotopic element, and its atomic weight is determined only by its isotope ^{89}Y (abundance 100%), yttrium has atomic number 39 and is grouped as a transition metal in the periodic table, with electronic configuration $\text{Kr}4d^15s^2$. The similarities of yttrium to the lanthanides are so strong that the element has historically been grouped with them as a rare-earth element, and is always found in nature together with them in rare-earth minerals. Yttrium has not exhibited the common properties of transition metal; indeed, by strongly resembling the chemical properties of the lanthanides, its ionic radius (0.88 Å) is somewhere between that of Ho and Er (0.88 Å and 0.88 Å, respectively). Because of this, Y resembles heavier lanthanides more than lighter ones [11,12]. Even though the lanthanides are one row farther down the periodic table than yttrium, the

similarity in atomic radius may be attributed to the lanthanide contraction, yttrium and lanthanides shared the same properties:

1. Their reactivity is greater than that of transition metals, being instead more similar to the group 2 elements.
2. They exhibit a wide range of coordination numbers.
3. They form labile ionic complexes, which are prone to the facile exchange of ligands.
4. Their hydroxides are insoluble at neutral pH.
5. Their coordination properties are determined by the steric factors of ligands rather than crystal-field effects.
6. They prefer oxidation state +3.
7. They prefer anionic ligands with donor atoms of rather high electronegativity.

2.2.1 Yttrium isotopes

^{89}Y is the only stable isotope of yttrium, and there are no naturally occurring radioactive isotopes of yttrium. More than thirty yttrium radioisotopes with masses ranging from 76 to 108 have been identified, the majority of which are produced by nuclear fission. Most radioactive isotopes with masses under 89 decay by electron capture, or β^+ , while those with masses over 89 decay by β^- emission. Long-lived radioisotopes include ^{88}Y , ^{91}Y , ^{87}Y , ^{90}Y , and ^{86}Y , which have half-lives of 106.6 days, 58.5 days, 79.8, 64.1, and 14.6 hours, respectively. Only ^{86}Y and ^{90}Y have radioactive decay properties appropriate for use in clinical Positron emission tomography (PET) and therapeutic applications, respectively [12,13].

2.2.2 Production of Yttrium-90

Yttrium-90 can be generated directly in a nuclear reactor by neutron activation of ^{89}Y . As yttrium is mononuclidic, no enriched isotopes are required for irradiation. This immediately (n, γ) activated product has a very high radionuclide purity. However, due to the (n,p) reaction, detectable quantities of strontium-89 (^{89}Sr) may be present depending on the epithermal flux in the reactor. Furthermore, due to the small neutron absorption cross section (0.001 b) of ^{89}Y , ^{90}Y generated by (n, γ) activation in a nuclear reactor has low specific activity. Only by irradiating the target in high flux reactors can moderate specific activity yttrium-90 be generated. In a nuclear reactor, ^{90}Y can be created by pursuing the $^{90}\text{Zr}(n,p)^{90}\text{Y}$ reaction with a 100% enriched ^{90}Zr target and a fast neutron flux of $\sim 7.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ second}^{-1}$. Although this technology clearly shows promise as a feasible option, several concerns about the long-term availability and cost of enriched ^{90}Zr are being addressed, including the need for fast neutron flux, R&D related to target design, separation of ^{90}Y , and ^{90}Zr recycling. This method will also generate a small quantity of radioactivity. ^{90}Sr is considered as appealing source of ^{90}Y [13,14], see Figure 2.1.

2.3 Analytical determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr

2.3.1 Analytical strategies for the determination of radio-strontium ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$)

Generally, these strategies could be branched into three sub-groups:

1. Methods based on a single strontium separation; mainly strontium separation system conducted by specific separation material (Sr-resin), which contains a selective extractant as separation agent. After chemical separation β -counting approach possessed by Cerenkov β -counting of ^{89}Sr or combined Cerenkov and liquid scintillation (LSC) β -counting of $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$ [10,15].
2. Methods based on strontium separation followed by an yttrium separation after an ingrowth time of ^{90}Y , in this method, both ^{89}Sr and ^{90}Sr (by ^{90}Y) can be measured using Cerenkov counting [10].

3. Methods based on direct ^{90}Y separation after time of ingrowth of ^{90}Y . this method often used for ^{90}Sr determination through measuring ^{90}Y [10], which was considered in this work.

2.3.2 Sample preparation of Sr

Ultra-trace amounts of the pure target nuclides ^{90}Sr in environmental samples need to be separated from a large volume of matrix and other interfering nuclides, and this is the great challenge for sample preparation and measurement methods Figure 2.2. Sample preparation for radiometric analysis technology can be divided into three stages:

1. Sample pre-treatment
2. Chemical separation (concentration, separation, and purification)
3. Measurement

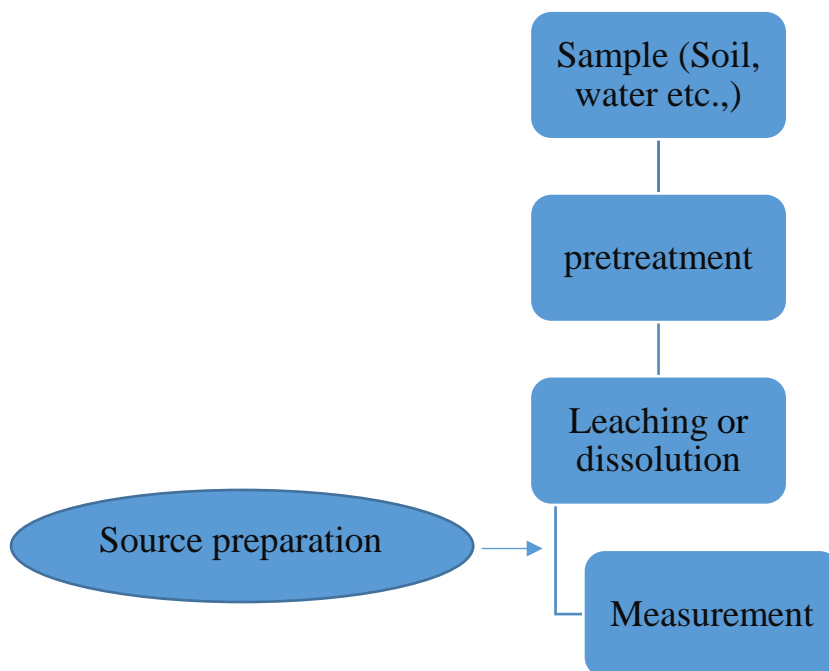


Figure 2.2: General scheme for the separation process of radionuclides in environmental samples

2.3.2.1 Sample pretreatment of Sr

In contrast to sample pretreatment for γ spectrometry, sample pretreatment for ^{90}Sr

analysis is relatively complicated, including roasting or co-precipitation techniques. The main objectives of sample pretreatment are, firstly, to get a homogenous sample solution and concentrate ^{90}Sr from the sample matrix into a minimal amount of liquid solution without significant losses, so that it can be used in the following stages or detected directly. In addition, to remove insoluble residues that could interfere with subsequent chemical separation processing. Furthermore, destroy any organic material that could form complexes with ^{90}Sr or the reagents. Different sample types, such as environmental solid samples, environmental liquid samples, biological samples, and food samples, require different pretreatments, but they often have some similarities.

Pretreatment of environmental solid samples, including soil, sediment, atmospheric depositions, atmospheric particle materials, and others, include generally drying, homogenizing, sieving, ashing, and digestion[16,17]. Regarding digestion, three digesting techniques are often used for environmental solid sample digestion. Strong acid treatment, such as HNO_3 , HF , HCl , HClO_4 , or combined acid in an open or closed system, has been the most often employed digestion method for solid samples. This is a fundamental digestion technique for solid samples, however in order to completely recover ^{90}Sr from a sample matrix, a large amount of acid and a long heating time are typically needed[18]. Another extremely effective digestion method is microwave digestion, which is distinguished by its incredibly quick digestion rate, required minimal amount of harmful acid, and small sample used. However, because of the sample amount is typically limited, it is not appropriate for large volume samples with ultra-low levels of ^{90}Sr . The third often employed process has been fusion, which is characterized as a quick and complete decomposition but requires extremely high temperatures (500–600 °C) [19,20].

The pretreatment of liquid environmental samples, like seawater, river and groundwater have undergone filtration, pH adjustments, and evaporation or co-precipitation [21–23]. The objective of pH adjustment is to get prepared for the co-precipitation of ^{90}Sr and eliminate significant interferences to concentrate ^{90}Sr from large volume liquid samples into a small amount of acid solution. For example, Useuge et al

adjusted the pH of the seawater around 7 to eliminate Mg^{2+} as a magnesium ammonium phosphate precipitation while Ca^{2+} was removed as a hydroxyapatite precipitate after the pH was raised to 10 [23]. Also, a new ^{90}Sr analytical technique was created by Tazoe et al based on the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ equilibrium. Seawater's pH was adjusted to 2 and the sample was kept to equilibrium for two weeks [4]. Evaporation is a different technique for pre-concentrating huge liquid volumes, the residue was then redissolved in acid for purification, although technique is better appropriate for small volumes of highly contaminated samples, it takes a lot of time for large volume samples [21].

The third classification is for biological materials, such as bone, tooth, or urine, the pretreatment methods used on samples of bones and teeth are similar to those utilized on solid environmental samples. But because of the high calcium content, bone and tooth samples are often processed using the fuming HNO_3 procedure and then resin purification [24–26]. The most popular techniques for urine samples have been resin purification and sample acidification. The capability of Sr resins will be significantly impacted by high levels of organic molecules, Na^+ , and K^+ in urine samples. As a result, the goal of pretreatment of urine samples has been to remove organic matter, Na^+ , and K^+ interferences before sample purification. Urine pretreatment typically involved coprecipitation, cation exchange resin, or cartridges packed with extraction resin [27,28]. It is crucial to frequently monitor radionuclides in food products since direct ingestion of contaminated food is the primary route through which radionuclides reach the human body. Vegetable and fish samples are pretreated similarly to solid samples. Typically, these samples have been dried, and ashed before being digested with concentrated acids [29–32]. For milk samples, the pretreatment is generally aims to eliminate protein and fat. Traditionally, there have been two techniques. The first method separates protein from fat by combining the effects of HCl and trichloroacetic acid [33–35]. The use of resins, such as cation exchange resin and chelate P resin, which had a specific absorption effect for Sr^{2+} , is the alternative method [36,37].

2.3.2.2 Chemical separation of Sr(II)

After sample pretreatment the samples contains many interfering elements, which would affect measurement accuracy. It is necessary to use chemical methods for separation and purification to remove other elements and interfering nuclides. Strontium has a variety of chemical separation procedures including precipitation/co-precipitation, ion-exchange chromatography, extraction chromatography, liquid–liquid extraction and combination of two or more of these methods [6,38–41].

2.3.2.2.1 Selective precipitation of Sr(II)

A combinations of selective precipitation reactions have been routinely used for Sr separation of from other alkali earth metals, yttrium, and other interferences (e.g., Pb). One of most crucial procedures is Sr separation from relatively big amount of Ca and Ba. For routine working, usually selectivity precipitation steps have been repeated many times to avoid limitation.

i. Separation of Sr(II) from Ca(II):

Ca introduces a special problem of Sr separation which it has the same chemical behavior of Sr in most chemical reactions. The oldest method is based on the difference in solubilities of Ca and Sr nitrates in concentrated (fuming) nitric acid, Table 2.1 [39]. Because of the limited selectivity the precipitation steps are often repeated – according to the HASL-300 procedures (1997) [42]. The fuming nitric acid procedure is widely used for Ca–Sr separations and, it has one serious disadvantage that the hazardous corrosive fuming nitric acid, see Figure 2.3 [39,42–47].

ii. Separation of Sr(II) from Ba(II):

^{140}Ba is a radioactive fission product that can interfere with radiostrontium determination. in addition, the presence of stable Ba in the Sr sample can cause the over estimation of the Sr chemical yield and the under estimation of the activity. Ba is most often separated from Sr as the insoluble Ba chromate precipitate that is formed from a

slightly acidic solution (pH 5.5) [39,42–44]. The chromate precipitation is well suited to remove Pb including the radioactive ^{210}Pb from the Sr source [6].

iii. Separation of Sr(II) from Y(III):

The Sr/Y separation can be carried out by co-precipitation of Y with ferric hydroxide. This is a typical scavenging, purification step in Sr chemistry. Y sources for beta counting are often prepared as the hydroxide or oxalate precipitates [42–44].

Table 2.1: Solubilities of Ca, Sr, Ba and Pb in nitric acid (mg/L) at 25°C

Metal ion	67% HNO ₃	82% HNO ₃
Ca	25200	1750
Sr	58	3
Ba	16.8	0.6
Pb	280	10

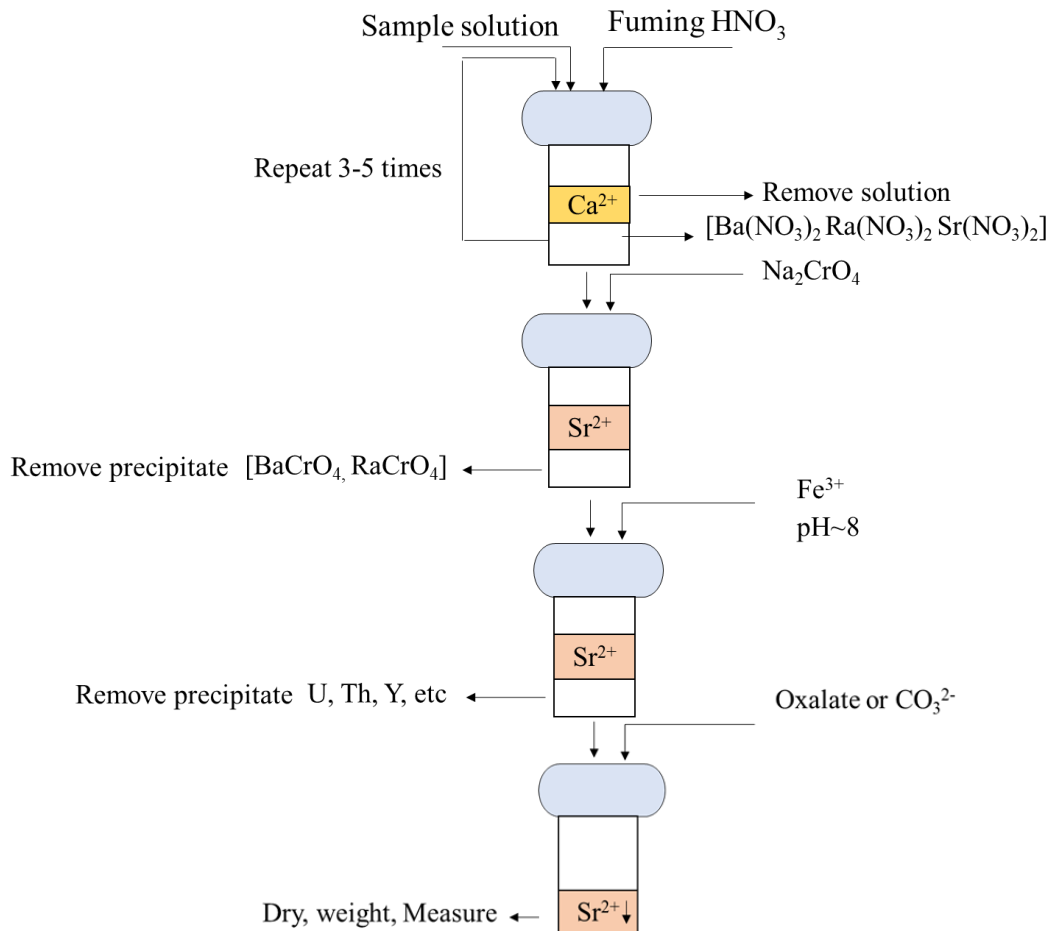


Figure 2.3: Purification scheme of ^{90}Sr by the fuming HNO_3 co-precipitation method

2.3.2.2.2 Liquid–liquid extraction (LLE)

LLE or solvent extraction is simple and convenient method used for radionuclides separation and purification, by solvent extraction it is possible to extract metal in a selective way by using the right extractant and diluent. In general, four major types of extractants can be used:

- i.** Solvating extractants (neutral extractants): it is the process in which metal ion get solvated by neutral extractants and trapped inside the solvent cage.
- ii.** Acidic extractants; which form complexes with the metal cations replacing the H^+ in the organic compound in a pattern like cation exchange.
- iii.** Basic amine extractants or ion pair formation systems; contain organic tertiary or quaternary amines that form cationic groups and anions as counterions, where the anions can be replaced by anionic metals complexes in a pattern analogous to anion exchange. In some cases strong chelates amino compounds such as EDTA which has ability to form strong complexes with metal and consequently forms anionic complex with metals [48,49].
- iv.** Crown ether: are macrocyclic polyether chemical compounds containing 9-60 atoms, including 3-20 oxygen atom in the ring, crown ether can form stable complexes with several metal ion, with alkali or alkaline earth metals. Complex formation is assumed as a result of electrostatic ion-dipole attraction between metal ion in the cavity of the ring and oxygen atom surrounding it.

The formation of ion association complexes and ion pairs in neutral and basic extractants, respectively is favored by high acid concentrations, and chelates are used in low acidity media because H^+ ions are competitors of the cations for the binding sites. Trivalent Y^{3+} cations can be well extracted/retained by chelates and they form ion association complexes with simple monofunctional organic compounds, e.g. with tributyl phosphate (TBP), but they do not have the affinity to form anions. The extractability of ^{90}Y has been exploited to obtain a “fast” method for ^{90}Sr determination compared to the classical precipitation procedure. On the contrary, divalent Sr^{2+} cations are not selectively

retained by chelates, do not form stable ion association complexes with monofunctional extractants and do not form anions.

Chelate extractants: Bis-2-ethylhexyl-phosphoric acid (HDEHP) is a chelate used for yttrium separation from slightly acidic solutions. It was introduced in the analytical practice to eliminate the fuming nitric acid procedure [50]. The procedure is often used for the final separation of yttrium when ^{90}Sr activity is measured via ^{90}Y . Clark (1995) extracted yttrium by HDEHP after separation of ^{90}Sr using a crown ether [51].

Ion association complexes/solvating extraction systems: The well-known organophosphorous extractant tributyl phosphate (TBP), is also adequate for the quantitative extraction of Y(III) from concentrated nitric acid solutions. In (1967), Baratta and Ferri extracted Y(III) from concentrated nitric acid solution (14 mol/L) with 100% TBP followed by Y(III) oxalate precipitation in order to analyze bone samples [52]. Other extractants and mixtures, e.g., thionyl-tri-fluoroacetone (TTA) and t-octyl phosphine oxide (TOPO) have also been reported as efficient extractants of Y(III) but were not superior to the HDEHP or TBP [53].

Crown ethers: The macrocyclic compounds that form strong complexes with alkali or alkaline earth metals were first synthesized by Pedersen in 1967 and he called them “crown ethers” [54]. Crown compounds are cyclic ethers that have ether bridges linking their methylene groups. When hydrophobic side chains, such as those from alkyl or cyclohexyl substituents, are added, their relative water solubility decreases and their complexing affinity increases. The ionic size of the retained species and the hole size of the crown compounds were found to be correlated by Kinard and McDowell in 1981 [55]. It was found that the di-cyclohexano-18-crown-6 (DC18C6), which 18-membered polyether ring contained six oxygen atoms, was the most effective crown ether for Sr extraction (ether binding). The hole size between 0.26 and 0.32 nm. Finding the optimal conditions for extraction, selecting the crown molecule with the right substituents, the solvent, the concentration of the extractant, the composition of the aqueous phase, etc. were the main goals of the early investigations. Sekine et al. used dibenzo-18-crown-6 in

chloroform to extract Sr from a picrate solution [56]. With the use of DC18C6, Blasius et al. recovered Sr from a waste solution that contained nitric acid into tetrachloroethane [57]. Kimura et al reported using DC18C6 to separate Sr from significant levels of Ca in picrate solution (pH 2.5–7) into chloroform. Ba was not separated, while the average recovery of Sr was 97%, and the decontamination factor for Ca was higher than 10^4 . Later, the technique was enhanced by eliminating Ba via chromate precipitation, in this procedure, Sr recovery was around 75% [58]. In 1990, Tait and Wiechen used 21-crown-7 to extract Ba from a picrate-containing solution (pH 3-5), and subsequently DC18C6 to extract Sr into chloroform. Over 90% of the 2 L of milk recovered over the entire procedure [59]. Vaney et al used DC18C6 to separate Sr from Ca to assess the radiostrontium content of milk and water [60]. All the above-mentioned crown ethers are used for selective Sr-Ca separation, which proved to be simpler and faster methods than the traditional precipitation methods, but the use of large organophilic counterions, slightly acidic or alkaline conditions, and the lack of Ba separation made the procedures still complicated for the analyses of environmental samples. After extensive research on crown ether extraction, according to Horwitz et al., the di-*t*-butyl DC18C6 derivative dissolved in octanol also separates Sr from nitric acid solutions, after that, they developed the SREX process, which efficiently extracts Sr from 1 to 6 mol/L HNO_3 and is a potential technique for Sr recovery from high-level wastes, using the *t*-butyl derivative of DC18C6 in octanol [61–63].

Other extractants: cobalt dicarbollide and synergistic mixtures with higher distribution coefficients and selectivity for Sr have been studied. Koprda and Scasnar studied the extraction of Sr using a mixture of dicarbollide of cobalt and polyethyleneglycol (PEG) in nitrobenzene, after repeated extraction they reported a Sr recovery of 99% [64]. Kyrs and Selucky improved the method using a chlorinated cobalt dicarbollide acid and another PEG (Slovafol 909) in a CCl_4 -nitrobenzene mixture [65]. Makrlik et al., also used hydrogen dicarbollylcobaltate in nitrobenzene in the presence of dibenzo18-crown-6 for the extraction of Ca, Sr and Ba [66].

2.3.2.2.1 Synergistic solvent extraction

In LLE, synergistic extractions enhance the extractability and selectivity of precious metal or rare-earth elements from other solutes. In general, a mixture of extractants diluted in organic solvents can provide a unique property of extractants, and a new extraction mechanism, and might form different species. The additional extractant might form stable adducts with metal extracts (synergism) or compete with metal ions to react with other species under a specific condition (antagonism). Based on these features, we get the ability to extract or separate metals [67,68]. The distribution ratio of a metal ion by the extractants mixture is the summation of the distribution ratio by the individual extractant, the synergistic coefficient, (Eq. 2.1).

$$R = D_{\text{sum}} / (D_A + D_B) \quad (2.1)$$

D_A and D_B are the distribution ratio of the metal ions by single extractant A and B, while D_{sum} represents the distribution ratio by the mixture of A and B [69–72]. Where $R > 1$ indicates a synergistic effect, $R = 1$ represents additive effect and $R < 1$ implies an antagonistic effect [73,74].

2.3.2.2.3 Extraction chromatography (EC)

In EC, the surface of an inert solid support material is impregnated with liquid extractants, it is also known as solid state extraction and reversed-phase partition chromatography. EC has the following benefits over ion exchange (IE) and solvent extraction (SE):

- In contrast to ion exchangers, the extraction process occurs in the thin surface layer, permitting good reagent contact and quick exchange kinetics.
- More effective separation is achieved by EC than LLE batch technique.
- Significantly fewer chemicals and reagents are utilized than IE or LLE.
- less hazardous waste is produced.
- The entire process is more cost-effective.

Since the 1960s, attempts have been made to replace solvent extraction with extraction chromatography. In 1991–1992, Horwitz et al. presented a revolutionary Sr selective extraction chromatographic material, lead the way in a new era in radiostrontium analysis [62,75,76]. It was found that EC provided a quick and efficient approach for the separation of Sr from nitric acid media using a solution of 4,4'(5)-bis(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 in 1-octanol sorbed over an inert polymeric substrate i.e., Amberlite XAD-7, Amberchrom CG-71md or Amberchrom CG-71 cd resin. The resultant chromatographic resin is now commercially available under the name Sr Resin (it was also called Srn Spec) from EiChrom Industries, Inc. and TRISKEM Int. Systematic research has been done on the Sr Resin's properties, chromatographic parameters in various acids, and the impact of potential interferences. Alkali metals and Ca, which have been a major concern in traditional radiostrontium determination, can be effectively separated. On a chromatographic column, the separation of Sr from Ba is also possible, but it was not in LLE with crown ethers. Although interferences may arise when there is a significant amount of K^+ present, the separation factor for K^+ is near to 100 [15].

2.3.2.2.4 Ion exchange/ion chromatography

Ion exchange resins are high-molecular weight organic polymers, e.g. styrene and di-vinyl-benzene co-polymers containing various functional groups covalently bound to the polymer network. The most frequently used cation exchangers are the strongly acidic sulfonated resins containing $-SO_3$ groups, and less acidic phosphorylated and carboxylated resins are also produced. The positively charged counterions can be replaced by any other cations. The ion exchange affinity of the cations increases with increasing charge and decreasing hydrated ion radius. The cation exchange behavior of Sr and Y were studied in various solutions of acids, i.e., $HClO_4$, HBr , HCl , HNO_3 , etc. Trivalent Y^{3+} and divalent Sr^{2+} cations are retained well (high D) at low acidities, and they are removed from the resin by concentrated acids [6]. Cation exchangers have been used for the pre-concentration of Sr from high volume water and milk samples and for the chromatographic separation of Sr in Ion Chromatographs (IC). Lamb et al. separated Sr from nuclear reprocessing

solutions up to 500 mL using automated analytical ion chromatography that contained an acid suppression system to reduce the acidity of the load solution to near neutral ($\text{pH} > 2.3$), four cation concentrator columns and a cation separator column. In the acid suppressor anions are replaced by the OH^- ions of t-butylammonium hydroxide through a liquid anion exchange membrane. Cations together with Sr are removed from the concentrator column with di-aminopropionic acid (DAP) or histidine and are chromatographically separated on the analytical column. Strontium fraction detected by a conductivity detector is collected for subsequent radiostrontium analysis by liquid scintillation counting [77]. Results with simulated reprocessing solutions have shown quantitative Sr separation and recovery. Lazare et al. determined ^{90}Sr in primary coolant of pressurized water reactors using high pressure ion chromatography. Water samples up to 25 mL spiked with Sr carrier were passed through a CG12A and a TCC pre-concentration column and cations were separated on a CS12A column using methane sulfonic acid (MSA) eluent. Strontium fraction detected by the conductivity detector was collected and subsequently analyzed by Liquid Scintillation Counter (LSC). The global Sr yield was 90%, the detection limit was 2.8 Bq/L using 25 mL sample solution [78]. Fjeld et al. used cation resin column for the pre-concentration of actinides and Sr from groundwater and liquid radioactive wastes. Sr, U, Pu and Am were separated by ion chromatography and detected off-line with scintillation detector. Detection sensitivity of the method was low due to small sample masses. IC separation fits well to the purposes of radiostrontium determination from high activity samples, e.g. reactor coolant, reprocessing solutions or high level wastes, but is less adequate for the determination of radiostrontium in low level environmental samples because of the presence of relatively big amounts of stable Sr(II) [79].

2.3.3 Determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr

The determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr can be done by beta counting techniques using gas ionization detectors (proportional counters, GM counters), solid or liquid scintillators (LS), Cerenkov counters, surface barrier detectors. Attributed to nature of beta energy distribution, the β -emitter radionuclides spectrums have significant interferences that

cannot be resolved by beta counters. Therefore the determination of radio-strontium isotopes from complex samples requires high separation of Sr or Y from other sample components and particularly β -emitter radionuclides [1,2,6].

Radiochemical separation procedures aiming to provide beta sources in which the sum of the activities of ^{89}Sr and ^{90}Sr can be detected by beta counting techniques. In case of secular equilibrium between ^{90}Sr and ^{90}Y , the activity of ^{90}Sr can be determined by measuring ^{90}Y after a properly chosen radiochemical separation procedure of Y, measurements will not give data about the activity of ^{89}Sr , and it can only be used if the sample was free from ^{91}Y [6].

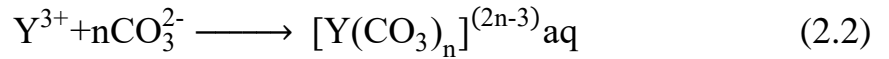
The beta radiation of ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y can be detected by beta counters. Gas proportional counters have high efficiency (around 50%) and relatively low background offering a sensitive analytical tool (Detection limits around 10 mBq/sample). Also, Geiger–Muller counters can also be used to detect the relatively high-energy beta radiation. Nevertheless, these counting techniques are unable to discriminate the beta particles of ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y . Repeated counting of the source and checking the ^{90}Y in-growth in certain time intervals as well as the repeated separation of Y after attaining the equilibrium followed by counting the ^{90}Y source can improve the reliability of the method. However, the higher background of liquid scintillation spectrometers, liquid scintillation is preferred due to the much better spectral resolution that differentiate between ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y . The counting efficiencies in LSC for ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y are high (approximately 100%) [6,59]. Solid scintillators have also been used for the measurement of ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y , Silicon surface barrier detectors have been reported to detect beta particle spectra, but the resolution of the ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y spectrum is poor [6]. Cerenkov detectors can detect ^{89}Sr and ^{90}Sr , the high-energy β -particles emitted by ^{89}Sr or ^{90}Y daughter of ^{90}Sr produce Cerenkov light in a medium where the speed of the β -particle is higher than that of light. Despite Cerenkov is a sensitive analytical technique for both isotopes with counting efficiency (>40%) for ^{89}Sr and ^{90}Y and the relatively low background, but they significantly interfered so Cerenkov light detected in the freshly separated source originates from

$^{89}\text{Sr}(\text{II})$ [6,80].

The mass-spectrometry (MS) analytical method offers alternative technique to detect radio-strontium isotopes, although MS has the advantage of short analysis time, but only high sensitivity mass spectrometric techniques are capable to detect the extremely low concentration of radio-strontium isotopes. A few authors have reported about MS detection of ^{90}Sr (the longest-lived strontium isotope) [6,8,38,81,82], but, there are still several limitation, in environmental samples ICP-MS requires sufficient abundance sensitivity of ^{90}Sr to resolve the peak tail of the natural stable Sr isotope, complete removal of the isobar interference of stable ^{90}Zr , elimination of various molecular interferences and the major challenge of High-Tec MS is the high cost of such sophisticated instrument [38,81,82].

2.4 Aim of work

The main target of our project to test a new fast, safe, and relatively green method for routine ^{90}Sr determination by its daughter ^{90}Y in soil samples. The pretreatment stage of classical analytical method of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ determination in soil samples are starting with roasting at 550 °c into muffle to remove all organic materials which could form a complex with targeting element, followed by strong digestion by concentrated acid or mixture of acids at moderately high temperature (95 °c) [83], which possess handling difficulties and hazards byproducts [19]. In this work: alkaline carbonate mixture Na_2CO_3 , and K_2CO_3 will be used as alkaline oxidative materials to facilities organic materials removal, which save time and energy because of the melting point of Na_2CO_3 and K_2CO_3 mixture will be > 600 °c they work as eutectic mixture [84]. As a result of pretreatment roasting step it is supposed that all yttrium forms will transformed into oxide form, Yttrium oxides solubility and dissolution kinetics will study in different carbonate media [85–87]. Secondly, through formation of a soluble carbonate complex, (Eq. 2.2). The leaching process will be in water or alkaline carbonate solution see Figure 2.4 which:



1. Avoid handling difficulties and hazards by products of classical nitric acid method
2. Eliminate different steps usually used during classical method (eg. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitation)
3. Give opportunity to use a selective solvent extracting agent for ^{90}Y .

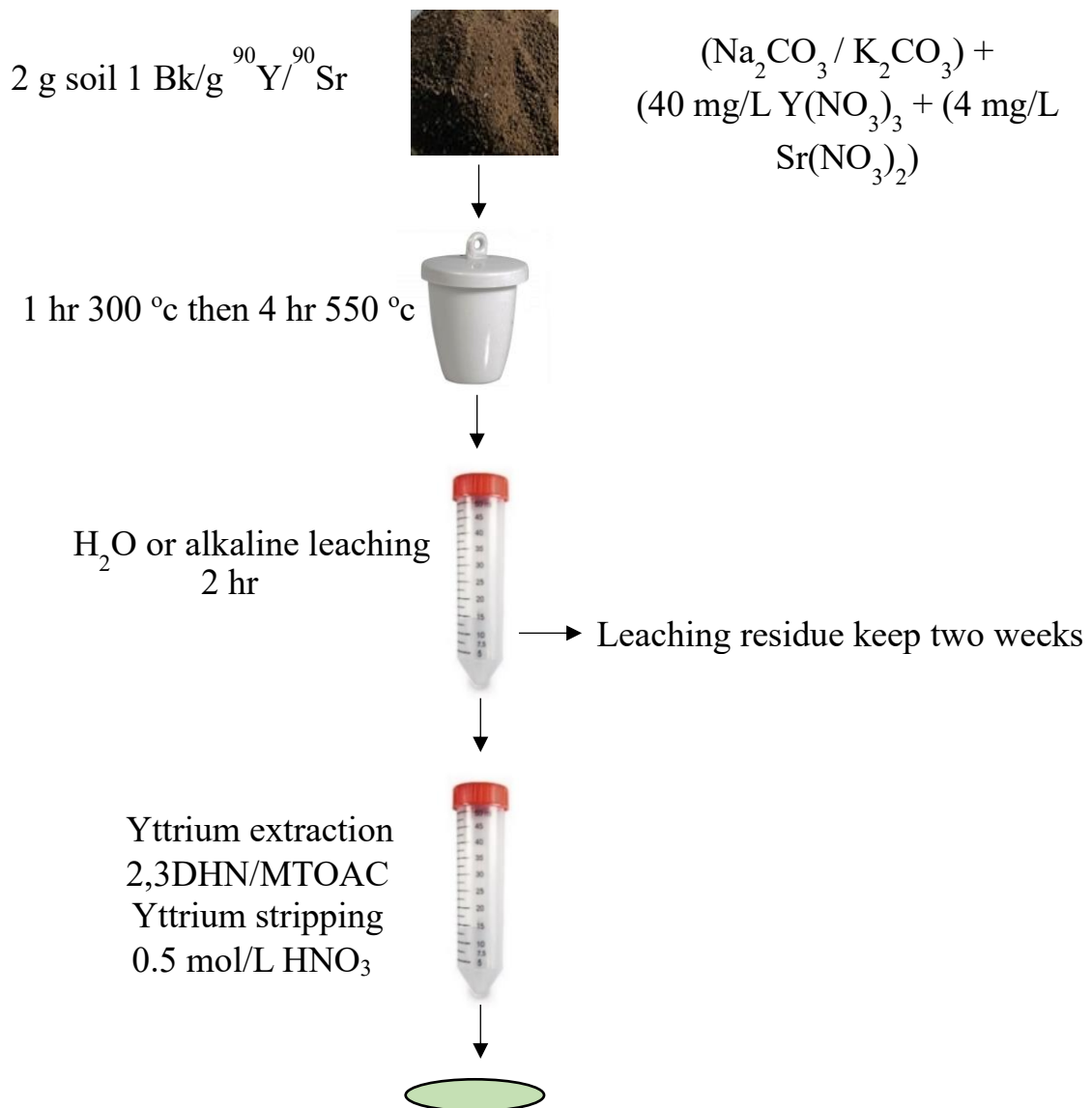


Figure 2.4: Figure: our new scheme of ^{90}Sr determination by its daughter ^{90}Y

CHAPTER 3: Experimental

3.1 Reagents

3.1.1 Ligands and diluents

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN), 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR), chromotropic acid, 8-hydroxyquinoiline (8HQ) and toluene were purchased from “Vekton” (Russia); 2,3-Dihydroxynaphthalene (2,3DHN) and 1,7DHN were from SCHUHARDT MUNCHEB (Germany); 2-naphthol, 1-naphthol, 4-tert-butylcatechol (4TBDHB) and 1,8DHN were purchased from Sigma-Aldrich (Germany); Catechol or 1,2-dihydroxybenzene (1,2DHB), alizarin and 3,5-Ditert-butylcatechol were from Linreactiv (Russia); 1,1'-Bi-2-naphthol was from chemapol (Czech Republic), Table 3.1.

2-nitrotoluene was purchased from Lancaster (England); Butyl acetate and toluene were from Ekos-1 (Russia), all organic diluents are analytical grade and used without any further purification.

3.1.2 Inorganic reagents and solution

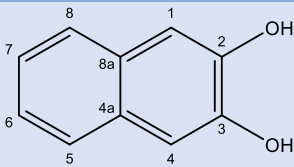
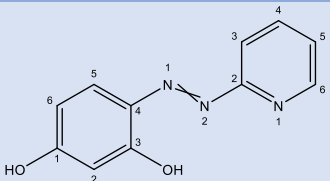
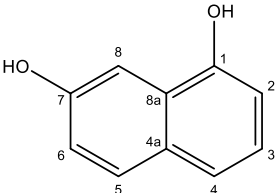
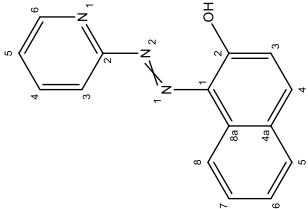
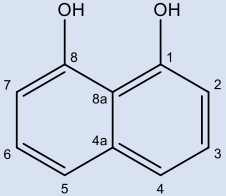
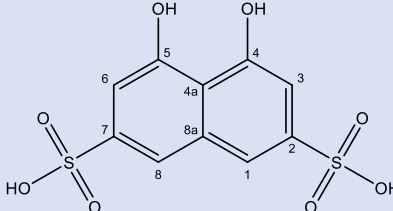
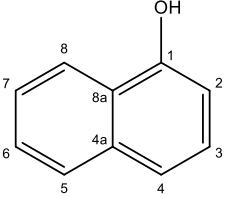
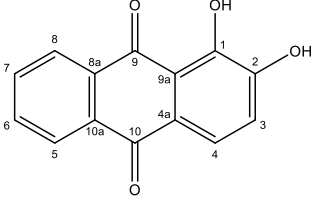
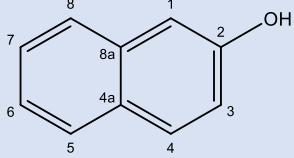
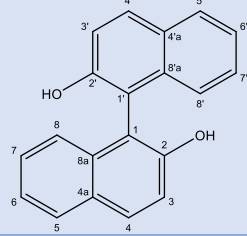
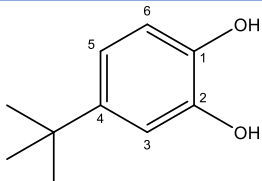
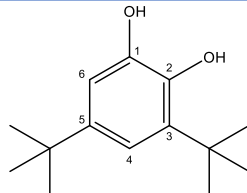
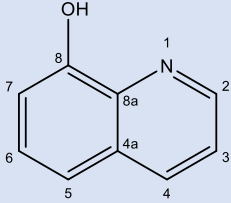
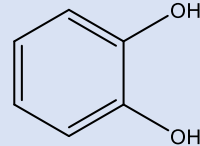
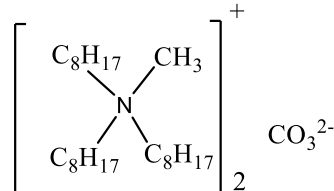
SrCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 were analytical grade from “Reakhim” (Russia);

Radioactive isotopes ^{90}Sr and ^{90}Y were received from JSC Khlopin Radium Institute (Russia). Liquid scintillation cocktail Optiphase HiSafe 3 was purchased from PerkinElmer (USA).

Pb^{2+} : stock solution of Pb [0.01 mol/L] was prepared by dissolving PbO into KOH, lead hydroxide solution was diluted with K_2CO_3 .

Zn^{2+} : $\text{Zn}(\text{OH})_2$ was precipitated from $\text{Zn}(\text{COOH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dissolved into KOH, stock solution of Zn [0.03 mol/L].

Table 3.1: chemical structure of examined chelating agents

Chelating ligands	Chemical structure	Chelating ligands	Chemical structure
2,3-dihydroxynaphthalene		4-(2-pyridylazo)resorcinol	
1,7-dihydroxynaphthalene		1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	
1,8-dihydroxynaphthalene		Chromotropic acid	
1-naphthol		alizarin	
2-naphthol		1,1'-Bi-2-naphthol	
4-tert butylcatechol		3,5-di-tertbutylcatechol	
8-hydroxyquinoline		1,2-dihydroxybenzene	
Methyltrioctylammonium carbonate (MTOAC)			

Al^{3+} : 0.5 g aluminum foil into 100 ml 0.5 mol/L KOH, after filtration the aluminum hydroxide solution diluted with K_2CO_3 , stock Al solution [0.09 mol/L].

Si^{4+} : Na_2SiO_3 were dissolved into K_2CO_3 . Si stock solution [0.03 mol/L].

a) **Standard yttrium solution**

0.001 mol/L: dissolve 0.0635 g of yttrium oxide in 500 ml of 0.5 mol/L K_2CO_3 .

NOTE: All metal dilution was processed using 0.5 mol/L K_2CO_3 , metal concentrations were measured using ICP-OES.

3.1.3 Spectrophotometric determination of yttrium using Arsenazo (III)

A useful spectrophotometric reagent for rare earth determination is arsenazo III (AZ-III). A bis-azo dye (AZ-III) is based on o-aminophenyl arsenic acid and chromotropic acid, see Figure 3.1. Only moderately soluble in neutral and acidic liquids, but it dissolves easily in slightly alkaline solutions. The reagent is stable in both the solid state and in aqueous solutions despite only being slightly degraded by strong oxidizing (H_2O_2 , Cl_2 , and Br_2) or reducing (TiCl_3) agents. Strongly acidic circumstances need the use of AZ-III to avoid issues with the hydrolysis of certain multivalent metals (e.g. Zr, Th, and U). The reagent's high acidity boosts its selectivity when used to identify these metals. Strongly acidic solutions considerably reduce sulfate and phosphate interference. In weakly acidic media the lanthanides and yttrium react with AZ-III to form colored complexes which are the basis of this sensitive method.

3.1.3.1 Aresenazo III purification

For analytical application of AZ-III it should be purified, firstly we converted AZ-III into soluble sodium salt using Na_2CO_3 and precipitation after filtration using acid, the precipitation washed by $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O . AZ-III dried at 60 °c – 80 °c.

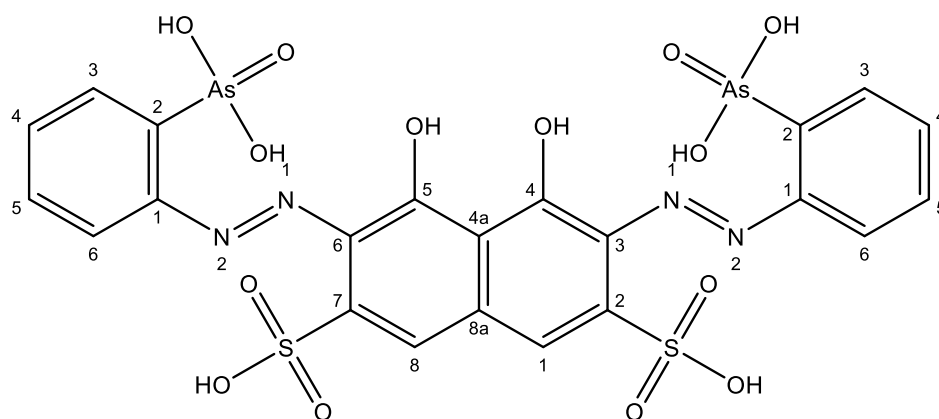


Figure 3.1: Chemical structure of Arsenazo III

3.1.3.2 The method is carried out as follows

I. Reagents

a) Formate buffer solution pH (3.5)

(28 g NaOH+60 ml formic acid) to 1 L measuring flask and complete to the 1000 ml mark with H₂O.

b) Ascorbic acid (1%)

Add 1 g Ascorbic acid to 100 ml measuring flask and complete to the 100 ml mark with H₂O.

c) Arsenazo (III) (0.05%)

Add 0.05 g AZ-III to 100 ml measuring flask and complete to the 100 ml mark with H₂O.

II. Procedure

- Add 0.2 ml of Y(III) to 1.8 ml H₂O
- Add 0.4 ml Ascorbic acid (1%)
- Add 0.2 ml format buffer solution (pH = 3.5)
- Add 0.8 ml AZ-III (0.05%)
- Complete to 10 ml H₂O
- Adjust the pH of the solution at 2.6 ± 0.1 with NaOH and HNO₃.
- Complete the solution to 10 ml
- Then measure at 650 λ_{\max}

III. λ Maximum determination of Y(III)-AZ III and standard curve for yttrium determination

A series of Y(III) concentrations were studied, Figure 3.2 shows that increase λ maximum for Y-AZ-III complex at 650 nm otherwise λ maximum of AZ-III decline.

Calibration curves for different Y(III)-AZ(III) complexes were obtained at different concentrations of yttrium. Fourteen standard solution of Y(III) was prepared from 13.5 ppm up to 72 ppm, Figure 3.2 and Figure 3.3 depict the spectrum chart of Y(III) standard curve and the linear fitting of absorbance and concentration.

3.1.4 Apparatus and analysis

The pH of the aqueous phase was measured by a pH-meter Expert (± 0.5 °C, pX (pH) ± 0.005 , mV ± 0.2), five buffer solutions [1.68 - 3.56 - 4.01 - 6.86 - 9.18] were used for pH meter daily calibration. The pretreatment of samples agitation muffle furnace CHOJI 220 v~50 Hz 3.0 KW 900 °c were used. All sample and salts were weighted using an analytical balance GR-202 A&D having a maximum sensitivity 10^{-5} g.

Stable yttrium isotope concentration determined with AZ-III by standard spectrophotometric method ($l = 1$ ml, $\lambda = 650$ nm) using UV-2600 SHIMADZU UV-VIS spectrophotometer and double checked by ICP-OES emission spectrometer ICPE-9000 SHIMADZU, stable strontium isotope concentration determined by emission spectrometer ICPE-9000 SHIMADZU. ESI-MS spectrometry negative ion determined by Shimadzu Nexera X2 LCMS-9030, XRD was conducted through an x-ray diffractometer Shimadzu labX XRD 6000. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy ATR-FTIR was conducted through FT-801 Simex analytical equipment.

The activities of the ^{90}Sr and ^{90}Y isotopes in the initial solution were determined on a Quantulus 1220 PerkinElmer liquid scintillation spectrometer (LSC), measurement geometry 4π , with an error not exceeding 10% and A-85 radiometer with a plastic scintillator (the counting efficiency was 20%, the error not higher than 5%)

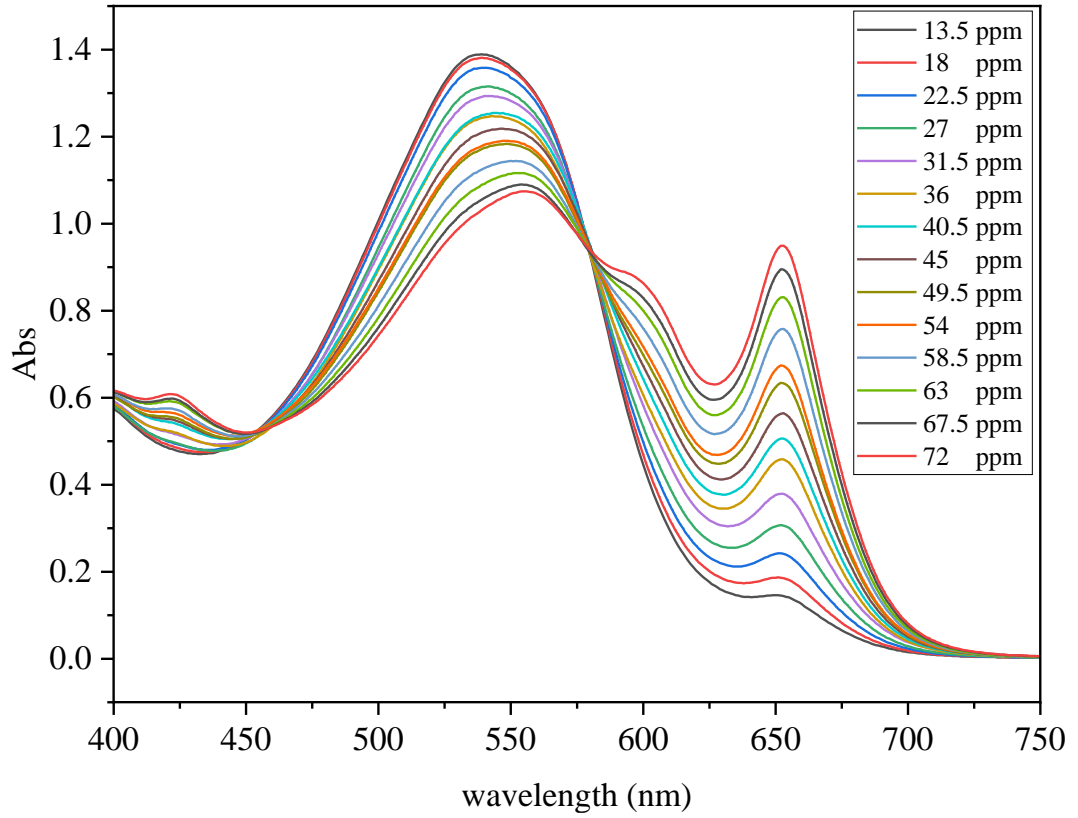


Figure 3.2: λ Maximum of Y-AZ III and standard curve spectrum

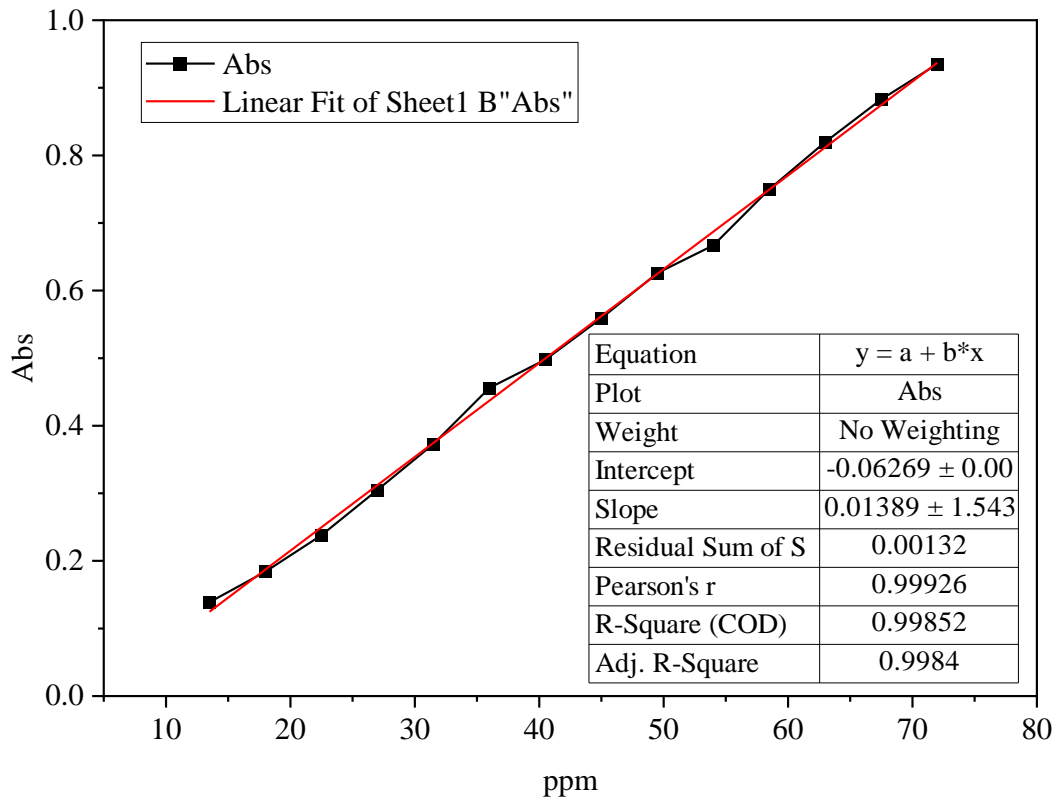


Figure 3.3: standard curve of Y(III) and its linear fitting

3.2 Yttrium oxide dissolution and dissolution kinetics

It is well known that the radioactive yttrium and stable yttrium have the same chemical behavior. All preliminary experiments were processed using stable yttrium to study yttrium chemistry in alkaline carbonate medium. Yttrium dissolution and dissolution kinetics were examined in different alkaline carbonate solutions; Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, the kinetics experiments were conducted in 25 ml penicillin bottle for 120 min and 20 ml of each alkaline carbonate solutions, 0.03 g Y_2O_3 was transformed into disk (6 mm diameter and 0.4 mm thickness) to get a constant surface area, which were under 50 kg/cm^2 presser by a hydraulic presser , the surface (S) of Y_2O_3 disk is described by (Eq. 3.1 and 3.2).

$$S = 2 r^2 + 2 r h \quad (3.1)$$

$$S = 2 r (r + h) \quad (3.2)$$

3.3 Extraction and stripping experiments and regeneration studies

The extraction experiments were conducted as follows; 1 ml of each (aqueous and organic phase) was placed into the 2 ml centrifugal polypropylene tube and then contacted the two-phase systems at 21 ± 1 °C for 10 min (sufficient for a complete equilibrium, confirmed in our preliminary experiments). In the stripping (back-extraction) of metal was conducted like an extraction experiment, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , Acetic acid, and Oxalic acid were screened as re-extracting agents. 0.8 ml of organic phase contacted with 0.8 ml of acid solution (shaken at 21 ± 1 °C for 10 min), in the extraction and stripping steps, the two-phase system was centrifuged at 3000 rpm for 5 min to enhance phase separation. The recycling studies were directly conducted without further purification using (HNO_3 , HCl , and H_2SO_4). The distribution ratios (D), percent extraction (% E), separation factor (SF), and percent stripping ratio (% st) were calculated through:

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} = \frac{C_i - C_{\text{aq}}}{C_{\text{aq}}} \quad (3.3)$$

$$\%E = \frac{C_{\text{org}}}{C_i} \quad (3.4)$$

$$SF = \frac{D_1}{D_2} \quad (3.5)$$

$$\%st = \frac{C_f}{C_{\text{org}}} \times 100 \quad (3.6)$$

Where C_{org} and C_{aq} metal concentration after extraction in the organic and aqueous phases, D_1 and D_2 distribution ratio metal 1 and 2, C_f is metal concentration in stripping aqueous acidic phase and C_i is metal concentration in the organic phase. All extraction experiments conducted in a duplicate and the data presented in means values.

CHAPTER 4: Y(III) solubility in carbonate media

4.1 Study Y(III) solubility in carbonate media

The Solubility of Y(III) in carbonate media Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ was investigated at room temperature over 24 hr, generally Y(III) solubility was in this order $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$. 3 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ has dissolved all Y_2O_3 sample. Which mean that, the Y(III) solubility is much higher than 8.8 g/L. Solubility of Y(III) in 1 mol/L Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ are 1.4, 0.9 and 2.8 g/L respectively. Table 4.1 is a comparison of Y(III) solubility in this work and literature studies [88,89].

Table 4.1: Solubility of Y(III) g/L in carbonate media

mol/L	Na_2CO_3		K_2CO_3		$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	
	Literature	This work	Literature	This work	Literature	This work
0.5	0.22 [88]	--	0.27 [88]	--	0.11 [88] 1.05 [89]	--
1	2.24 [88]	1.7	3.12 [88]	0.96	0.15 [88] 2.35 [89]	2.8
1.5	2.93 [88]	--	--	--	--	--
2	--	4.9	15.86 [88]	1.4	4.52 [89]	8.2
2.5	--	--	16.65 [88]	--	--	--
3	--	6.9	>18.88 [88]	6.15	5.55 [89]	8.8

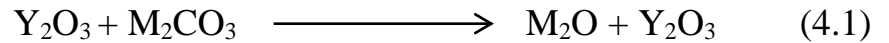
4.2 Y(III) solubility in carbonate media after alkaline roasting

Roasting the soil at high temperature 550 °c and for long time (24 hr) is a pretreatment step before radio-analytical process for ^{90}Sr determination from soil samples [83]. As a preliminary experiment, Y(III) solubility as Y_2O_3 after alkaline roasting of was studied using different leaching agents. NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ were used for roasting. Table 4.2 shows the melting point of selected

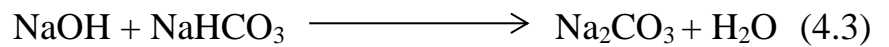
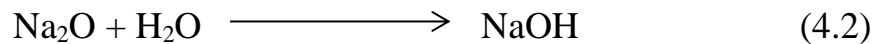
alkaline salts for our study. After 1 hr roasting at their melting point, leaching process was started using different leaching agents (H_2O , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Firstly, for green prospect H_2O was used as a leaching agent to reduce using chemical and hazards byproduct as possible, in H_2O leaching Y(III) possessed low solubility, it might be because of transformation of alkaline carbonate at high temperature to alkali oxide (Eq. 4.1) which subsequently transformed to hydroxide in aqueous (Eq. 4.2), therefore using NaHCO_3 as a leaching agent to form Na_2CO_3 (Eq. 4.3).

Table 4.2: melting points of a selected alkaline salts

Alkaline Salt-Mixture	Mass ratio	Melting point °c
NaOH	--	350 °c
Na₂CO₃	--	851 °c
K₂CO₃	--	891 °c
NaOH-Na₂CO₃	50:50	264 °c [90]
Na₂CO₃-K₂CO₃	50:50	<600 °c [90]

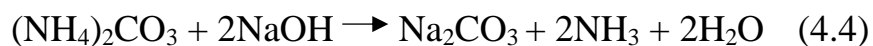


M: Na, K



4.2.1 Y(III) recovery after NaOH roasting 1 hr at 350 °c

Two weight ratios (1:4 and 1:10) of Y(III)/NaOH were applied. Only 43.8% Y(III) was dissolved by $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in case of 1:4 ratio, it might be because of formation of Na_2CO_3 (Eq. 4.4). Otherwise, the rest leaching agent have no Y(III) solubility because the formation of a precipitated $\text{Y}(\text{OH})_3$ complex (Eq. 4.4 and 4.5). In case of 1:10 ratio no Y(III) dissolved; the increase of NaOH ratio could leads to formation refractory materials.



4.2.2 Y(III) recovery after Na₂CO₃ roasting 1 hr at 900 °c

Y(III)/Na₂CO₃ 1:10 weight ratio was applied at 900 °c, 15.37% and 16.87% Y(III) were dissolved and recovered by NaHCO₃ and (NH₄)₂CO₃ respectively, Table 4.3, Na₂CO₃ and K₂CO₃ have ability for formation of yttrium hydroxide see (Eq. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 and 4.5).

Table 4.3: Na₂CO₃ roasting 1 hr at 900 °c

Leaching agent	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Y(III) recovery %	15.37	--	--	16.87

4.2.3 Y(III) recovery after NaOH/Na₂CO₃ roasting 1 hr at 300 °c

Table 4.4 shows Y(III) solubility after roasting with a mixture of Y(III)/NaOH/Na₂CO₃, 1:5:5 weight ratio at 300 °c for 1 hr. Only (NH₄)₂CO₃ have ability to dissolve Y(III) after roasting (99.3% Y(III)) (Eq. 4.4). The others leaching agent have no Y(III) solubility because the formation of a precipitated Y(OH)₃ complex (Eq.4.4 and 4.5).

Table 4.4: NaOH/Na₂CO₃ roasting 1 hr at 300 °c

Leaching agent	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Y(III) recovery %	--	--	--	99.3

4.2.4 Y(III) recovery after Na₂CO₃/K₂CO₃ roasting 1 hr at 600 °c

The melting point of Na₂CO₃/K₂CO₃ eutectic mixture is less 600 °c, it might decrease the chance of formation alkali oxide (Eq. 4.2). Table 4.5 shows the Y(III)

solubility after roasting with a mixture of Y(III)/Na₂CO₃/K₂CO₃ 1:5:5 weight ratio at 600 °C for 1 hr. NaHCO₃ and (NH₄)₂CO₃ have a complete dissolve of all Y(III) about 99.75% and 99.5% (Eq. 4.4 and 4.5). Na₂CO₃ and K₂CO₃ have dissolve 38.37% and 22% respectively back to their own solubility.

Table 4.5: Na₂CO₃/K₂CO₃ roasting 1 hr at 600 °C

Leaching agent	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Y(III) recovery %	99.75	38.37	22	99.5

4.2.5 Recovery of Y(III) in presence of alumina and silica at room temperature

Recovery and solubility of 1 g Y(III) in the form of oxide was studied at room temperature in absence and presence of main component of soil (alumina and silica). 0.8 mol/L NaHCO₃, 1 mol/L Na₂CO₃, 1 mol/L K₂CO₃ and 1 mol/L (NH₄)₂CO₃ were used as leaching agent. Na₂CO₃ and (NH₄)₂CO₃ had recovered all Y(III) in the sample 1.07 and 0.98 g/L respectively, 0.8 g/L Y(III) was recovered by K₂CO₃ but only 0.5 g/L Y(III) was recovered by NaHCO₃. In presence of Al₂O₃, 0.86 g/L and 0.89 g/L were recovered by 1 mol/L K₂CO₃ and 1 mol/L (NH₄)₂CO₃ respectively. NaHCO₃ and Na₂CO₃ have a low recovery in presence of both Al₂O₃ and NaSiO₃, only (NH₄)₂CO₃ have a good recovery in all conditions. The low recovery of yttrium might be due to yttrium adsorption at Al₂O₃ and NaSiO₃ Table 4.6.

Table 4.6: Y(III) recovery at room temperature in presence of Al₂O₃ and NaSiO₃

	NaHCO ₃			Na ₂ CO ₃			K ₂ CO ₃			(NH ₄) ₂ CO ₃		
	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃
Y(III) g/L	0.52	0.28	0.21	1.07	0.28	0.19	0.88	0.86	0.0	0.98	0.89	0.108

4.2.6 Recovery of Y(III) after roasting in presence of Al₂O₃ and NaSiO₃

Y(III) recovery after roasting was conducted using two different alkaline mixture at their melting point:

4.2.6.1 Y(III) recovery after roasting Na₂CO₃/ K₂CO₃ roasting at 600 °c

Table 4.7 shows the Y(III) solubility after roasting with a mixture of Y(III)/Na₂CO₃/K₂CO₃ 1:5:5 weight ratio at 600 °c for 1 hr in presence of Al₂O₃ and NaSiO₃ separately. In presence of Al₂O₃, NaHCO₃ and K₂CO₃ recover all Y(III) 1.01 g/L and 0.9 g/L but only 0.63 g/L Y(III) was recovered by Na₂CO₃ and (NH₄)₂CO₃. On the other hand, in presence of NaSiO₃ only (NH₄)₂CO₃ recover 0.86 g/L.

Table 4.7: Y(III) recovery after Na₂CO₃/K₂CO₃ roasting at 600 °c 1:1 weight ratio in presence of Al₂O₃ and NaSiO₃

Leaching agent	NaHCO ₃			Na ₂ CO ₃			K ₂ CO ₃			(NH ₄) ₂ CO ₃		
	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃
Y(III) g/L	1.05	1.01	0.16	1.11	0.63	0.14	0.98	0.9	0.14	1.02	0.63	0.86

4.2.6.2 Y(III) recovery after NaOH/ Na₂CO₃ roasting at 300 °c

As well, in presence of Al₂O₃ and NaSiO₃, Y(III) solubility after roasting with a mixture of Y(III)/NaOH/ Na₂CO₃ 1:5:5 weight ratio at 300 °c for 1 hr was studied. Only 61% Y(III) was recovered in presence of Al₂O₃ by (NH₄)₂CO₃. The low Y(III) recovery it might be because of hydroxide formation of Y(III) and high absorbability of Al₂O₃ and SiO₂, see Table 4.8.

Table 4.8: Y(III) recovery after NaOH/Na₂CO₃ roasting at 300 oc

Leaching agent	NaHCO ₃			Na ₂ CO ₃			K ₂ CO ₃			(NH ₄) ₂ CO ₃		
	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃
Y(III) g/L	0.12	0.17	0.18	0.12	0.22	0.15	0.12	0.34	0.17	0.13	0.61	0.21

4.2.6.3 Y(III) recovery in presence of Al₂O₃ and NaSiO₃ together after Na₂CO₃/ K₂CO₃ roasting at 600 °c

As a complex sample in presence of Al₂O₃ and SiO₂ together, Y(III) recovery after Na₂CO₃/ K₂CO₃ roasting at 600 °c was conducted using five leaching agents (0.8 mol/L

NaHCO₃, 2 mol/L Na₂CO₃, 2 mol/L K₂CO₃, 2 mol/L (NH₄)₂CO₃ and 2 mol/L K₂CO₃/ 2 mol/L (NH₄)₂CO₃. 0.32, 0.74, 0.25 g/L Y(III) was recovered by NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃ and K₂CO₃/(NH₄)₂CO₃ respectively, Table 4.9.

Table 4.9: Y(III) recovery after Na₂CO₃/K₂CO₃ roasting at 600 °c in presence of Al₂O₃ and SiO₂ together

Leaching agent	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃
Y(III) recovery g/L	0.32	0	0	0.74	0.25

4.2.7 Adsorption study of Y(III) carbonate by Al₂O₃ and SiO₂

After a full dissolution of Y₂O₃ by 1 mol/L K₂CO₃ adsorption experiments were conducted using Al₂O₃ and SiO₂ (silica gel). Figure 4.1 shows high absorbability of SiO₂ (92.2 %) and Al₂O₃ (59%). This high absorbability of both Al₂O₃ and SiO₂ might be decrease Y(III) recovery.

4.3 Kinetics dissolution study of Y₂O₃

The Yttrium oxides dissolution kinetics is of considerable practical importance in metal extraction. The kinetics studies for Y₂O₃ solubility were studied using different alkaline agents. The batch experiments were conducted with 20 ml of each alkaline agent into a 25 ml bottle. Figure 4.2 and

Table 4.10 show the Y(III) solubility and solubility rate (V) g/L.s.m² into two methods(two dots methods and linear fitting), generally 1 mol/L NaHCO₃ has the lowest solubility 0.5 g/L and dissolution rate 0.071 g/L.s.m², on the other hand 2 mol/L (NH₄)₂CO₃ has 8.2 g/L and 0.622 g/L.s.m², 1 mol/L Na₂CO₃, K₂CO₃ and (NH₄)₂CO₃ have 1.7, 0.9, 2.8 g/L and 0.213, 0.262, 0.243 g/L.s.m² respectively, in addition 2 mol/L Na₂CO₃ and K₂CO₃ have 4.9, 1.4 g/L and 0.430, 0.458 g/L.s.m² respectively.

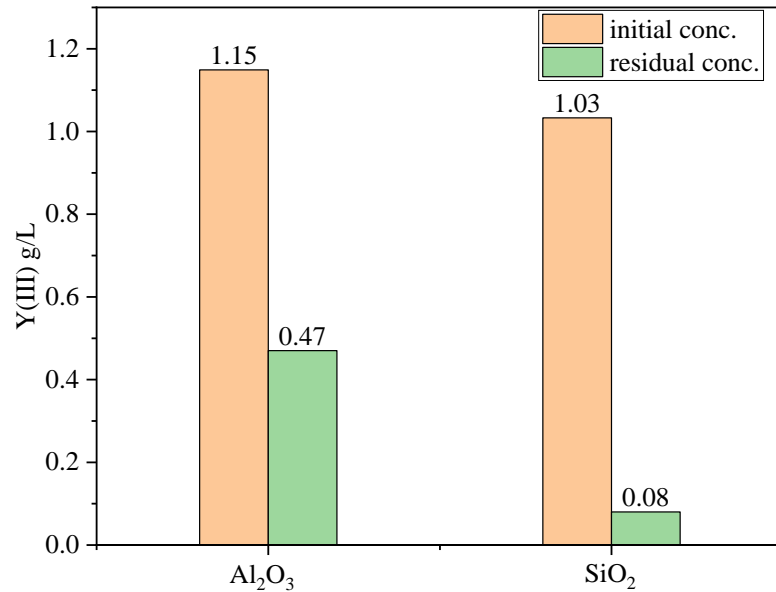


Figure 4.1: Y(III) carbonate adsorption in presence of Al₂O₃ and SiO₂ (silica gel)

Table 4.10: Yttrium solubility and Kinetics studies by different alkaline agents

Alkaline agent	Y Solubility g/L	(V) g/L.s.m ²	(V) g/L.s.m ² (origin) linear fitting
1 mol/L NaHCO₃	0.5 ± 0.04	0.07 ± 0.02	0.06 ± 0.02
1 mol/L Na₂CO₃	1.7 ± 0.02	0.21 ± 0.03	0.24 ± 0.02
2 mol/L Na₂CO₃	4.9 ± 0.10	0.43 ± 0.01	0.44 ± 0.01
1 mol/L K₂CO₃	0.9 ± 0.03	0.26 ± 0.02	0.28 ± 0.01
2 mol/L K₂CO₃	1.4 ± 0.03	0.46 ± 0.01	0.47 ± 0.01
1 mol/L (NH₄)₂CO₃	2.8 ± 0.20	0.24 ± 0.03	0.27 ± 0.02
2 mol/L (NH₄)₂CO₃	8.2 ± 1.0	0.62 ± 0.02	0.61 ± 0.02

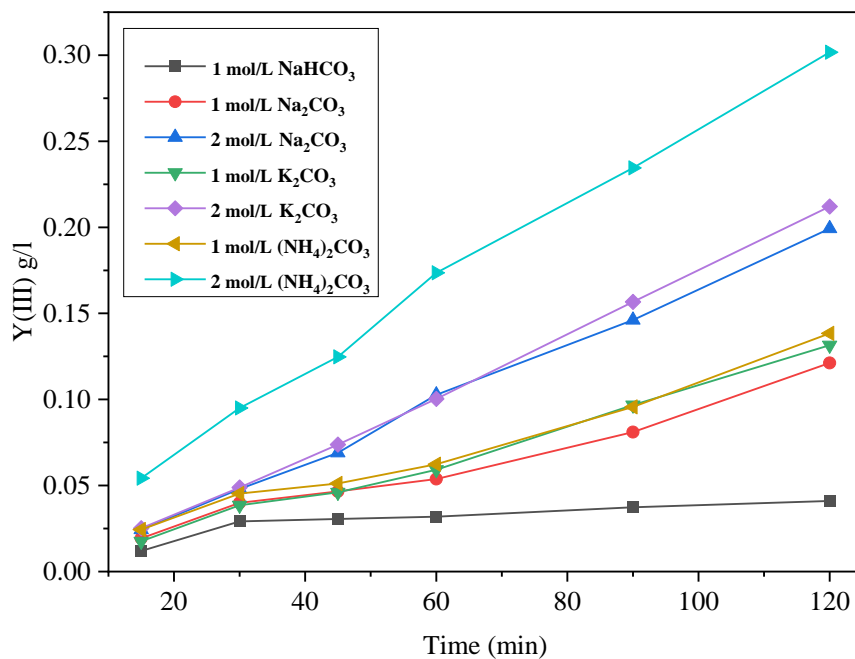


Figure 4.2: Y(III) solubility rate in different alkaline media at 120 min 0.03 g Y₂O₃ disk

4.4 Conclusion chapter 4

As preliminary experiments for strontium-90 determination by its daughter isotope yttrium-90, stable yttrium solubility and recovery was studied in alkaline media at different conditions (room temperature, roasting). Generally, Na_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ have a considerable high solubility than K_2CO_3 at room temperature. Different alkaline salts are used for roasting process, the roasting temperature was chosen through their melting points. Because of formation a precipitated hydroxide form of yttrium in case of NaOH and Na_2CO_3 , and high roasting temperature of Na_2CO_3 and K_2CO_3 , the eutectic mixture of $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ have promising results for yttrium solubility and recovery. However eutectic mixture $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ has the lowest melting point and high yttrium solubility 99% Y(III) leached with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, but $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ has a considerable solubility and recovery in most conditions, in addition the roasting temperature 600 °c will be efficient to remove all organic in soil sample. The yttrium recovery after roasting was studied in presence of alumina and silicate, the recovery of yttrium after roasting with eutectic mixture $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ possess a good yttrium recovery in most condition, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ has yttrium recovery about 74 % in presence of alumina and silicate together.

The yttrium oxides dissolution rate is of considerable practical importance in metal extraction. While all alkaline agents have a very different solubility, but the dissolution rates are much closer, 2 mol/L Na_2CO_3 and K_2CO_3 have different solubility 4.9, 1.4 g/L, otherwise the dissolution rates are 0.430, 0.458 g/L.s.m² respectively. In case of 1 mol/L Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ have solubility 1.7, 0.9 and 2.8 g/L nevertheless the 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ has almost the same rate 0.243 g/L.s.m². We will consider the dissolution rate during next step of our work (solvent extraction).

CHAPTER 5: Liquid-liquid extraction of Y(III) and Y/Sr separation

Liquid-liquid extraction is a process used to separate metals based on their solubility in two different immiscible liquids. It is commonly used to purify or concentrate metals from a solution. The process involves the transfer of a solute from one liquid phase into another liquid phase. The two phases are usually water and an organic solvent. The metals will partition between the two phases based on its relative solubility in each phase.

5.1 Liquid-liquid extraction of Y(III) and Y/Sr separation

In this study, a systematic solvent extraction study was performed on yttrium extraction and separation from carbonate media as alternative method, the main advantage of carbonate media is less corrosive and low hazards by-products, avoiding handling difficulties and accompanied hazards of classical acid extraction products [91]. The fact that, to our knowledge, the reported data about metal extraction from carbonate media are limited, we screened different chelating ligands for yttrium extraction from carbonate, 8HQ is a chelating ligand has used on synergetic extraction and REEs separation [92–95], 2,3DHN and different dihydroxyl aromatic ligands are examined as a chelating agents for yttrium extraction from carbonate media, also quaternary ammonium carbonate (methyl tri-octyl ammonium carbonate (MTOAC) tested for Y(III) extraction [96]. In addition, the synergistic role between MTOAC and different chelating ligands were examined. Among several ligands, only 2,3DHN and 8HQ possessed an appreciable synergism with MTOAC.

5.1.1 Yttrium extraction and Y/Sr separation using oxime (8HQ)

5.1.1.1 Effect of diluents on yttrium extraction using 8HQ

It is a common misconception that the diluent merely acts as a solvent for the extractant in the extraction process, but the D might be significantly impacted by the

diluent. Physical characteristics of the diluent, such as density, viscosity, dielectric constant, and solubility factors, have an impact on the extraction of the metal to the organic phase [97–99]. Based on the high yttrium oxide solubility, we studied yttrium extraction from Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ with 8HQ in different diluents. We examined various aromatic and aliphatic solvents as diluents (toluene, BuAc, 2-nitrotoluene, 1,2-dichloroethane and o-xylene), Table 5.1 depicts the physical properties of diluent used in this work. BuAc and 2-nitrotoluene possess good phase separation in 0.5 mol/L K_2CO_3 have high D_Y , but toluene, o-xylene and 1,2 dichloroethane have third phase formation. BuAc and 2-nitrotoluene were preferred for further 8HQ extractions studies.

Table 5.1: physical properties of diluents used in this work

Diluent	formula	Density g/cm ³	dielectric constant
toluene	C_7H_8	0.87	2.38
BuAc	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.88	5.01
2-nitrotoluene	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	1.16	27.40
1,2dichloroethane	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1.253	10.36
o-xylene	C_8H_{10}	0.88	2.568

5.1.1.2 Effect of carbonate media on yttrium extraction using 8HQ

Despite $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ has the highest solubility and dissolution rate, it possesses a poor yttrium extraction and D_Y (in most experiments has a third phase formation). K_2CO_3 might be considered has the lowest solubility, but it has the highest D_Y with 8HQ (butyl acetate and 2-nitrotoluene diluents), followed by Na_2CO_3 . K_2CO_3 was preferred for further extractions and separations studies, see Table 5.2.

5.1.1.3 Effect of pH on yttrium extraction using 8HQ

The effect of initial pH of the aqueous solution on yttrium extraction was observed, pH values ranging from 10 to 13.5 for 8HQ in 2-nitrotoluene and butyl acetate (Other

parameter kept constant temperature 21 ± 1 °C, 0.001 mol/L Y(III) 0.01 mol/L 8HQ). The D_Y is gradually increased after pH 10 (8HQ pK_a : 9.9), pH 13 has maximum D_Y in 2-nitrotoluene, while butyl acetate has maximum D_Y at pH 13.5. The D_Y decrease after pH 13 in 2-nitrotoluene might be due to hydroxide precipitation and/or 8HQ dissolution into aqueous phase. The $\lg D_Y$ was 2.60 and 2.03 for 2-nitrotoluene and BuAc, respectively, Figure 5.1. we determine the concentration of 8HQ in BuAc/aqueous system as a function of pH. Figure 5.1 shows about 23% of 8HQ transferred into aqueous at pH 13.5, which might explain the D_Y decrease after pH 13.

Table 5.2: D_Y by 0.02 mol/L 8HQ and 0.002 mol/L Y(III) from carbonate media

carbonate media	D_Y				
	toluene	BuAc	2-nitrotoluene	1,2-dichloroethane	O-xylene
Na_2CO_3	3 rd phase	1.81	2.73	3 rd phase	3 rd phase
K_2CO_3	3 rd phase	6.97	17.95	3 rd phase	3 rd phase
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase

5.1.1.4 Yttrium extraction isotherm using 8HQ

The extraction isotherm was obtained from the phase ratio (A/O) variation method. The extraction isotherm was determined by plotting the equilibrium concentration of Y(III) in the organic phase vs. equilibrium concentration in the aqueous phase. The extraction isotherm of Y(III) in toluene and BuAc was performed using 0.01 mol/L 8HQ. At maximum loading, the molar ratio between yttrium and 8HQ; 4.1 in 2-nitrotoluene and 4.2 in BuAc, which could be interpreted as solvate composition ML_4 , see Figure 5.2.

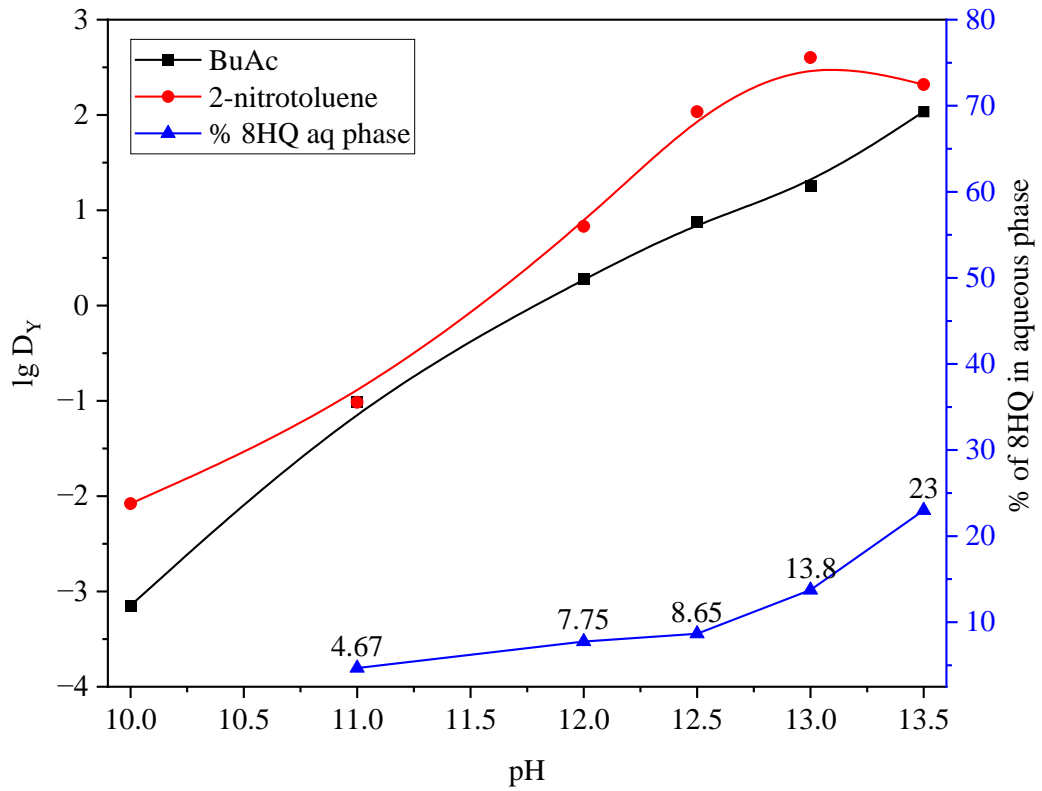


Figure 5.1: Effect of pH of aqueous phase on yttrium extraction by 8HQ

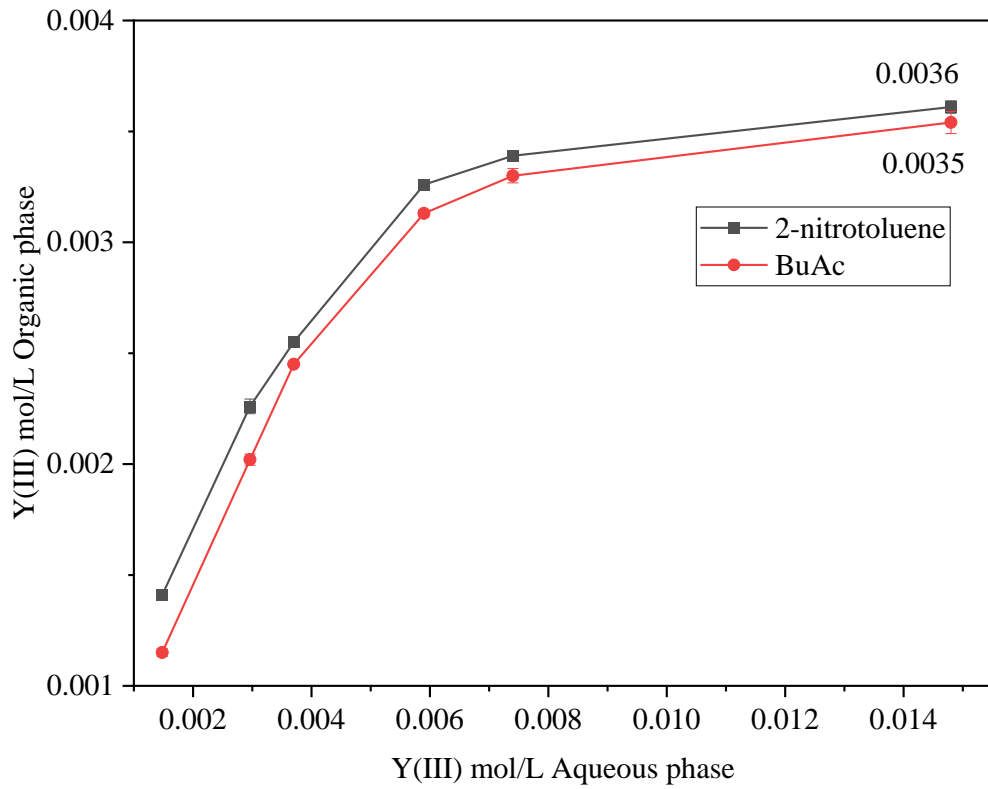


Figure 5.2: The extraction isotherm of Y(III) by 8HQ in 2-nitrotoluene and BuAc

5.1.1.5 Y/Sr separation using 8HQ

The liquid–liquid extraction experiments were performed to assess the capability of 8HQ to selective separate Y(III) and Sr(II) from carbonates solutions.

Figure 5.3 shows the D of Y(III) and Sr(III) in BuAc and 2-nitrotoluene, unlike high D_Y in BuAc, in presence of Sr(III) possess a very low D_Y , but in case of 2-nitrotoluene 8HQ possess a good D_Y . Figure 5.4 depicts the separation factor (S_f) of Y/Sr, it is clear that 8HQ in BuAc has no separation, unlike 2-nitrotoluene (S_f : 32.8, pH 13).

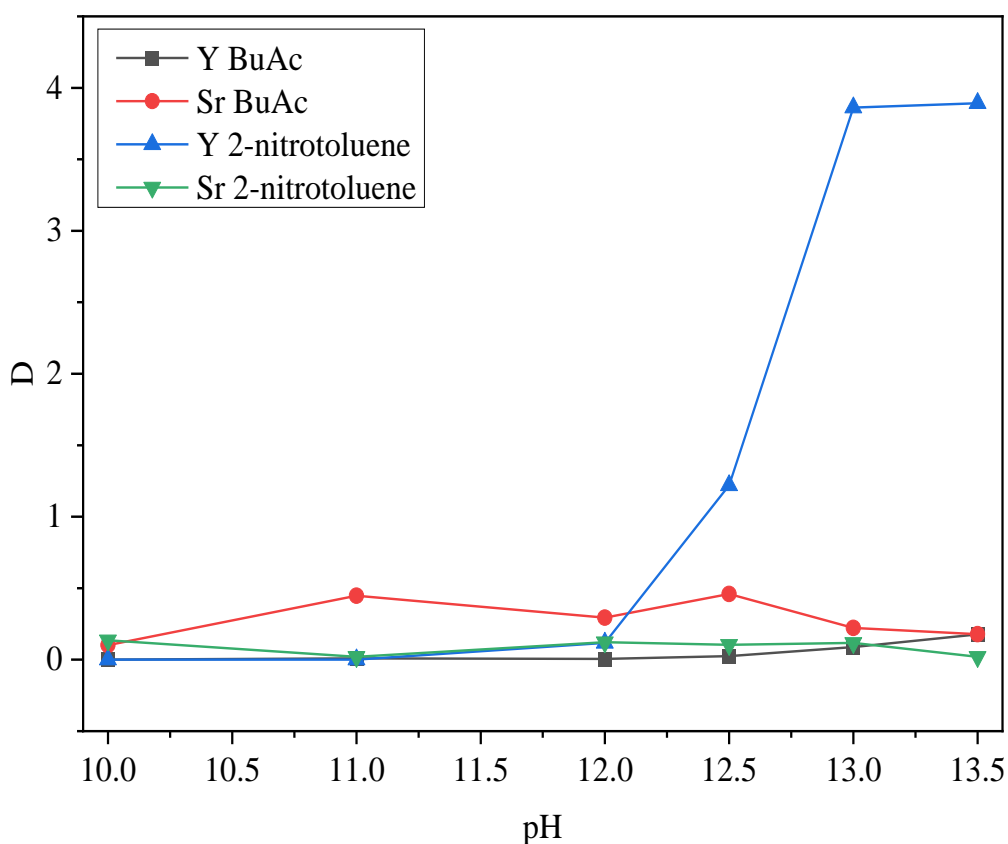


Figure 5.3: The D_Y and D_{Sr} using 0.001 mol/L 8HQ (BuAc and 2-nitrotoluene), 0.5 mol/L K_2CO_3 (Y(III) $\sim 4 \times 10^{-5}$ Sr(III) $\sim 1 \times 10^{-6}$)

5.1.1.6 8HQ solubility into aqueous phase

It very important to monitor ligand concentration during solvent extraction between phases, Figure 5.5 shows scan spectrum of 8HQ into organic and aqueous phase, in organic phase 8HQ absorbance decrease with pH, while in aqueous phase increased. Figure 5.5(A)

shows the decrease of absorption spectrum intensity in BuAc at $\lambda = 315$ nm with pH increase, while Figure 5.5(B) shows the increase of absorption spectrum intensity in aqueous carbonate at $\lambda = 350$ nm with pH.

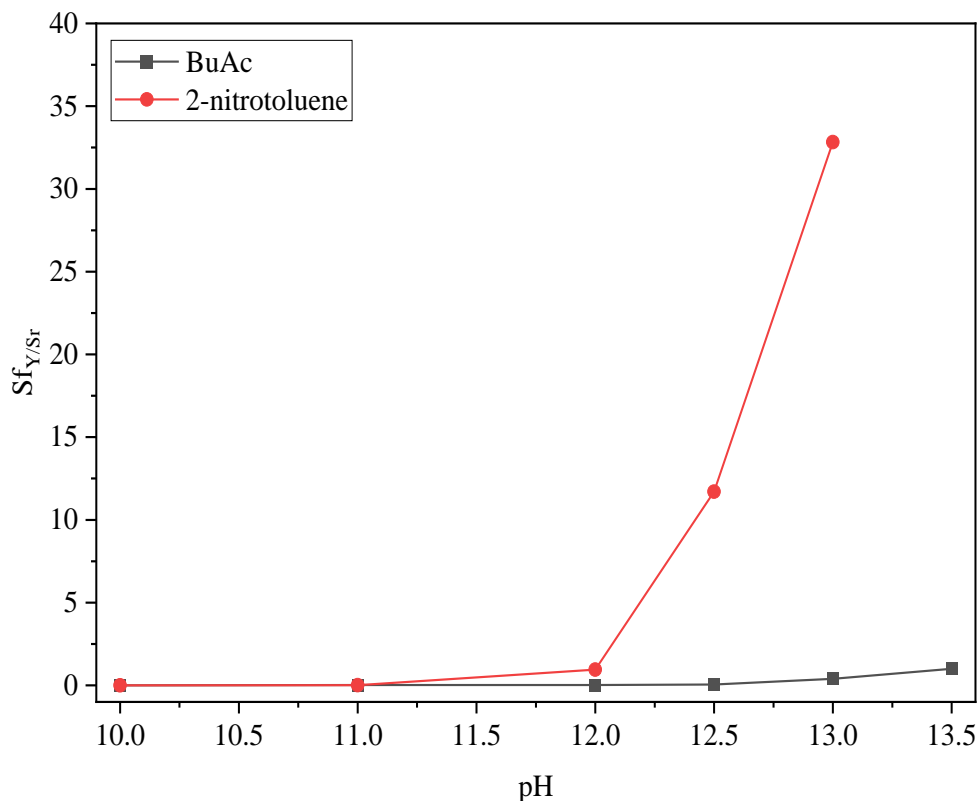


Figure 5.4: $Sf_{Y/Sr}$ using 0.001 mol/L 8HQ (BuAc and 2-nitrotoluene), 0.5 mol/L K_2CO_3 ($Y(III) \sim 4 \cdot 10^{-5}$ $Sr(III) \sim 1 \cdot 10^{-6}$)

5.1.1.7 Complex structural study of 8HQ and Y(III)

In the framework of nuclear interest, ESI-MS considered as a potential analytical tool for elemental analysis and metal speciation [100–106]. we used electrospray ionization-mass spectrometry in a negative ion mode ESI-MS(-) to investigate the speciation of Y-8HQ species complexes after extraction in BuAc diluent. By the application of suitable instrumental parameters to avoid complex fragmentation, we got different species of pure ligand 8HQ Figure 5.6(A) at m/z (144.04) and different metal-ligand species Figure 5.6(B), after extraction most species consist of Y(III), 8HQ, OH^- , CO_3^{2-} , H_2O and BuAc, one of expected extracted species is the complex structure contain diluent molecules which clearly appeared in our case when metal center atom lose diluent

molecules during ionization; species $[Y(8HQ)_5(BuAc)_2(H_2O)CO_3]^{4-}$ has mass $m/z(-)$ 279.917 after loss of BuAc diluent a mass peak appeared at $m/z(-)$ 222.04 $[Y(8HQ)_5(H_2O)CO_3]^{4-}$.

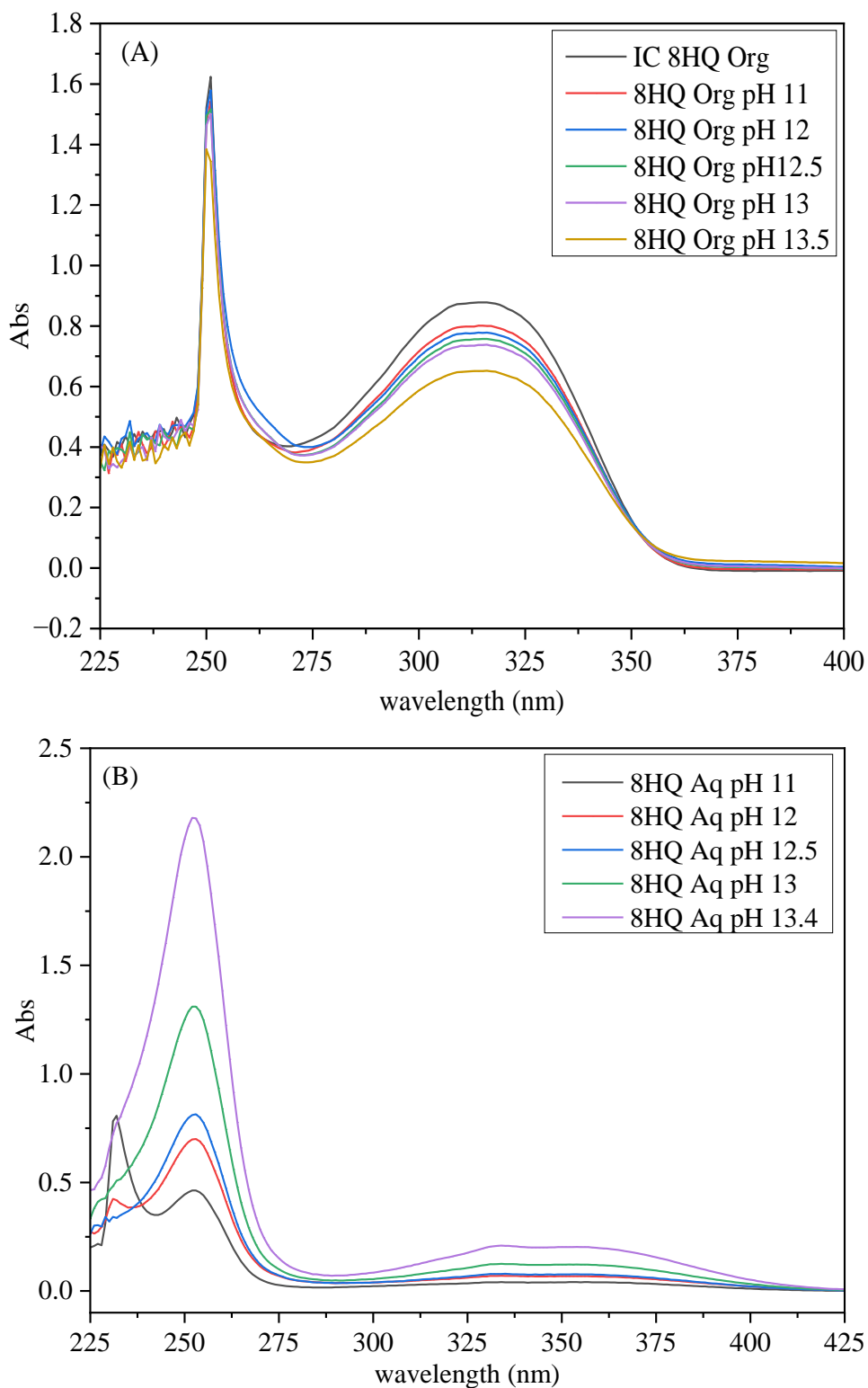


Figure 5.5: spectrum of 8HQ in organic (A), and aqueous carbonate (B) phases after extraction

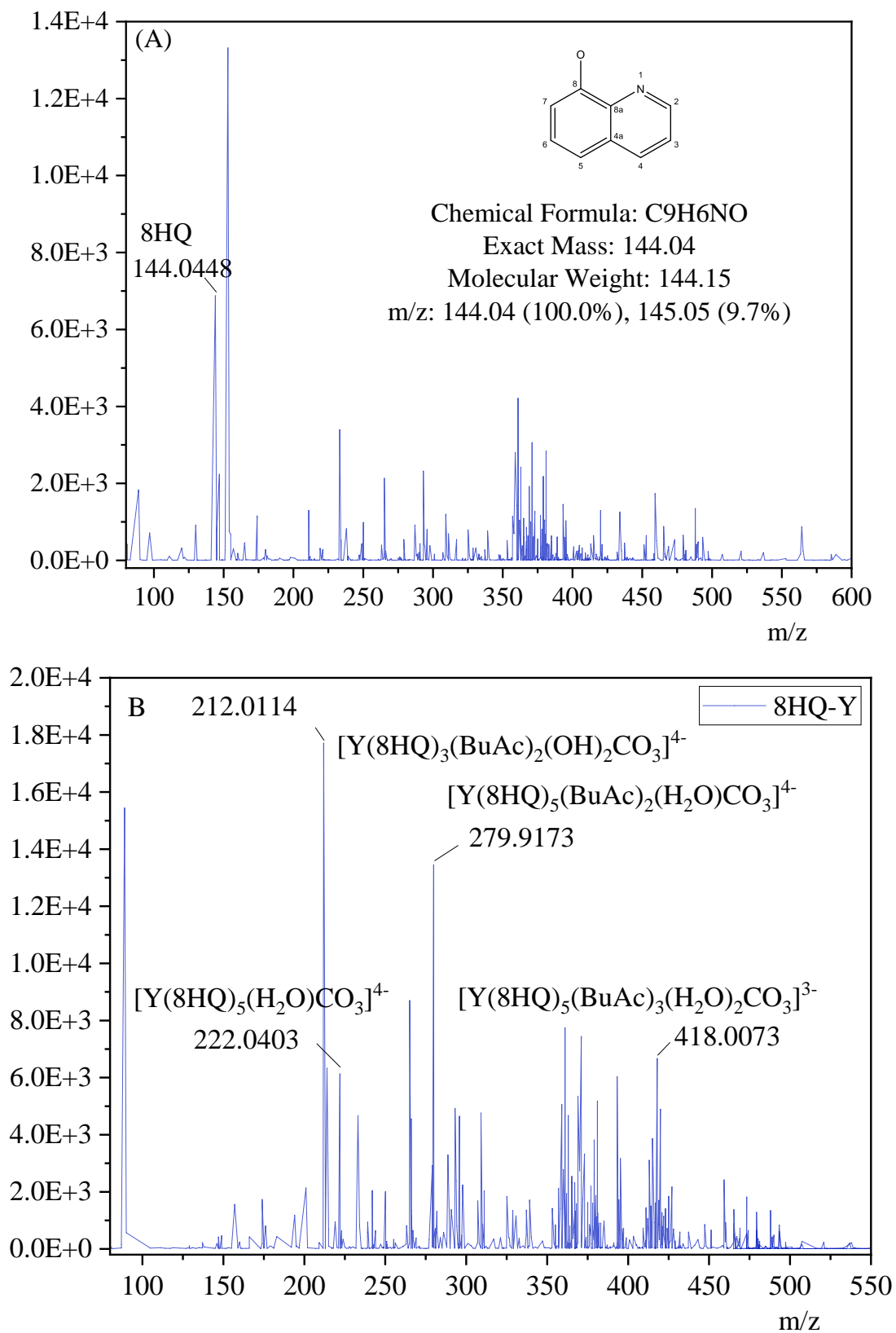


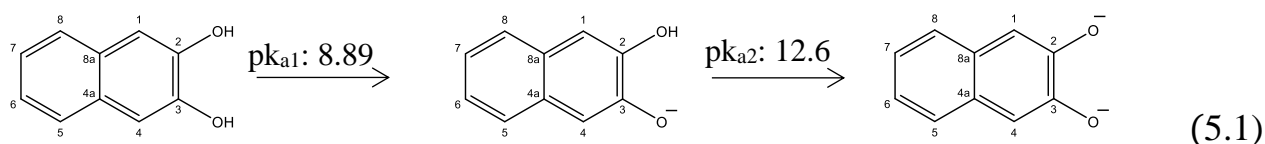
Figure 5.6: Negative ion mass spectra ESI-MS(-) of (A) 8HQ and (B) Y-8HQ

5.1.2 Yttrium extraction and Y/Sr separation using hydroxyl aromatic ligands (HALs)

D_Y was investigated for different dihydroxyl aromatic ligands (HALs) - hard donor ligands - were examined in the preliminary studies, D_Y was investigated in three different organic modifiers BuAc, toluene and 2-nitrotoluene.

5.1.2.1 Yttrium extraction as a function of pH using HALs

Y(III) extraction is carried out as a function of pH in the range of 10-13.5. 2,3DHN, 1,2DHB, 4TBDHB and 1,1' bi-2-naphthol in organic diluents BuAc and toluene. 2,3DHN has the highest D_Y in BuAc D_Y 3.2; the two adjacent (-OH) possessed feasibility toward Y(III) complexation. Increasing pH, the (-OH) starts to dissociate (its aqueous solubility increased) pK_{a1} : 8.89 and pK_{a2} : 12.6, (Eq. 5.1) [107], which increases its affinity towards chelate metal. Although 1,2DHB and 4TBDHB have two adjacent (OH), they possess low D_Y ; it might be because of the lipophilic part, 1,2DHB has only one aromatic ring, and the aliphatic part in 4TBDHB less efficient comparing with two aromatic rings in 2,3DHN (hindrance effect), while 1,1' bi-2-naphthol has a rotational sigma bond, see Figure 5.7



5.1.2.2 Solubility of 2,3DHN into aqueous phase

We determine the concentration of 2,3DHN in BuAc and aqueous system as a function of pH. Figure 5.7 shows about 75% of 2,3DHN transferred into aqueous at pH 13.5, which might explain the low D_Y using 2,3DHN. Furthermore, we monitored 2,3DHN in organic phase (BuAc) and aqueous carbonate after conducting with carbonate media using UV/VIS spectroscopy as a function of pH, Figure 5.8 shows scan spectrum of 2,3DHN into BuAc and aqueous phase, Figure 5.8(A) shows the decrease of absorption spectrum intensity in BuAc at $\lambda = 325$ nm with pH increase, while (B) shows the increase

of absorption spectrum intensity in aqueous carbonate at $\lambda = 337$ nm with pH.

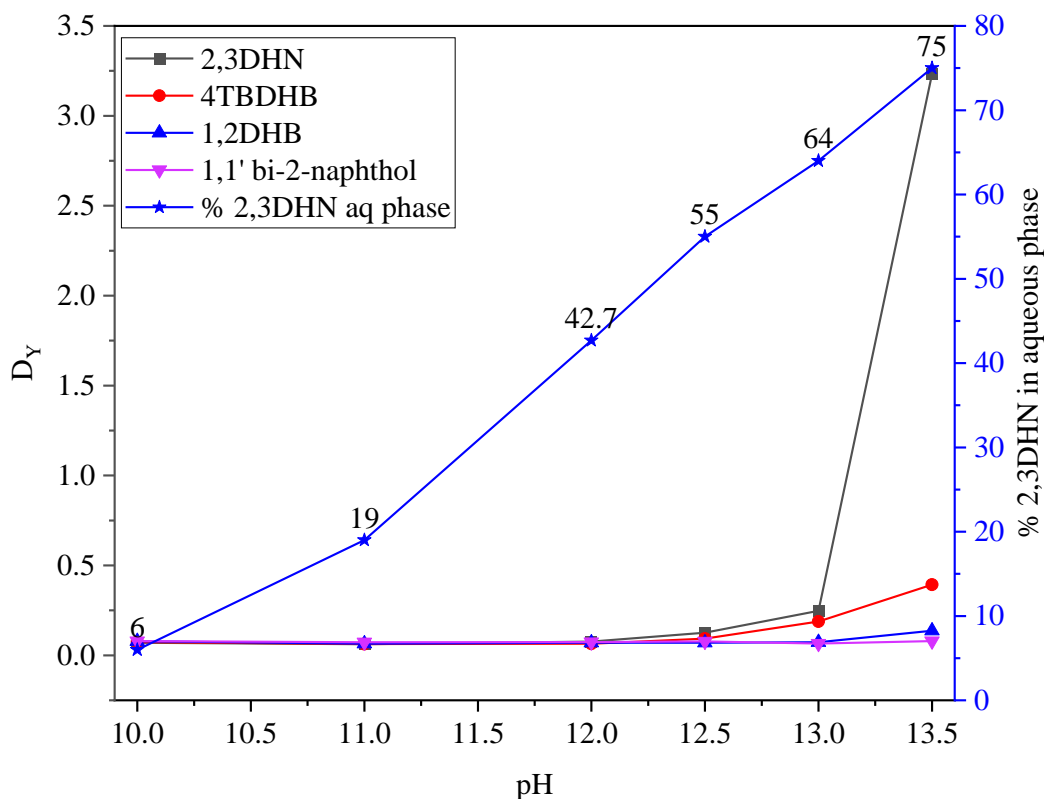


Figure 5.7: D_Y using 2,3DHN, 4TBDHB, 1,2DHB and 1,1' bi-2-naphthol in BuAc, 0.001 mol/L Y(III) 0.01 mol/L ligands

5.1.2.3 Yttrium extraction isotherm using 2,3DHN

The extraction isotherm of Y(III) in toluene and BuAc was performed using 0.01 mol/L 2,3DHN. the equilibrium concentration of Y(III) between the organic phase and the aqueous phase was not established because of 2,3DHN aqueous solubility.

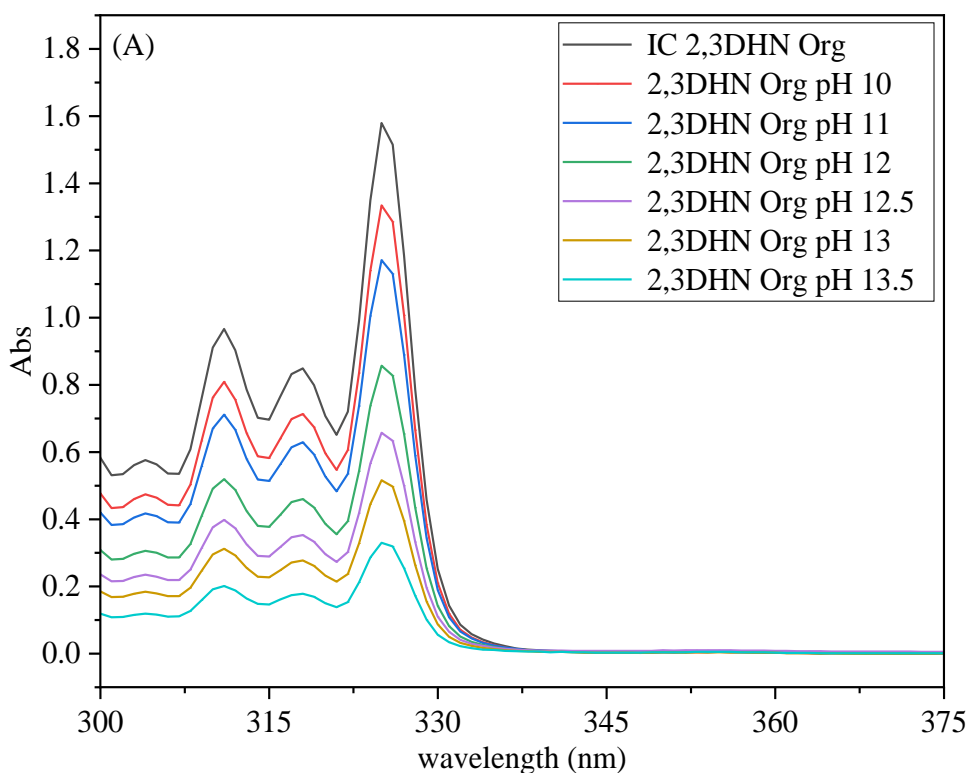
5.1.2.4 The structural study of the Y-2,3DHN complex

We correlated XRD, ESI-MS analytical techniques, and extraction data to figure out the Y-2,3DHN structure.

To get Y-2,3DHN crystal, we conducted an extraction experiment of Y(III) from carbonate media into MeAc diluent to tackle the low volatility of BuAc; after washing and recrystallization in EtOH, the powder sample introduced to XRD, Figure 5.9 shows XRD

patterns of Y-2,3DHN; the structure appeared like a sandwich-like structure, where Y(III) was located between the layer of 2,3DHN.

The electrospray ionization-mass spectrometry in a negative ion mode ESI-MS(-) was conducted to investigate the speciation of Y-2,3DHN species complexes after extraction in BuAc diluent. By the application of suitable instrumental parameters to avoid complex fragmentation, we got different species of pure ligand (2,3DHN) Figure 5.10(A) and different metal-ligand species Figure 5.10(B). The main species in both spectrum is for $[2,3DHN]^-$ at $m/z(-)$ 159.044. Most yttrium species consists mainly of Y(III), 2,3DHN, hydroxyl, carbonate and H_2O , one of expected process during ionization is when metal center atom lose diluent molecules; $[YL_2(CO_3)(H_2O)_4]^{2-}$ $m/z(-)$ 268.8962, $[YL_2(BuAc)_4(CO_3)(H_2O)_3]^{2-}$ $m/z(-)$ 492.7955. Correlation between ESI-MS(-) and powdered XRD is in a good agreements, which in powdered XRD we get Y(III) located in between ligand layers, the diluent and other species lost during crystallization



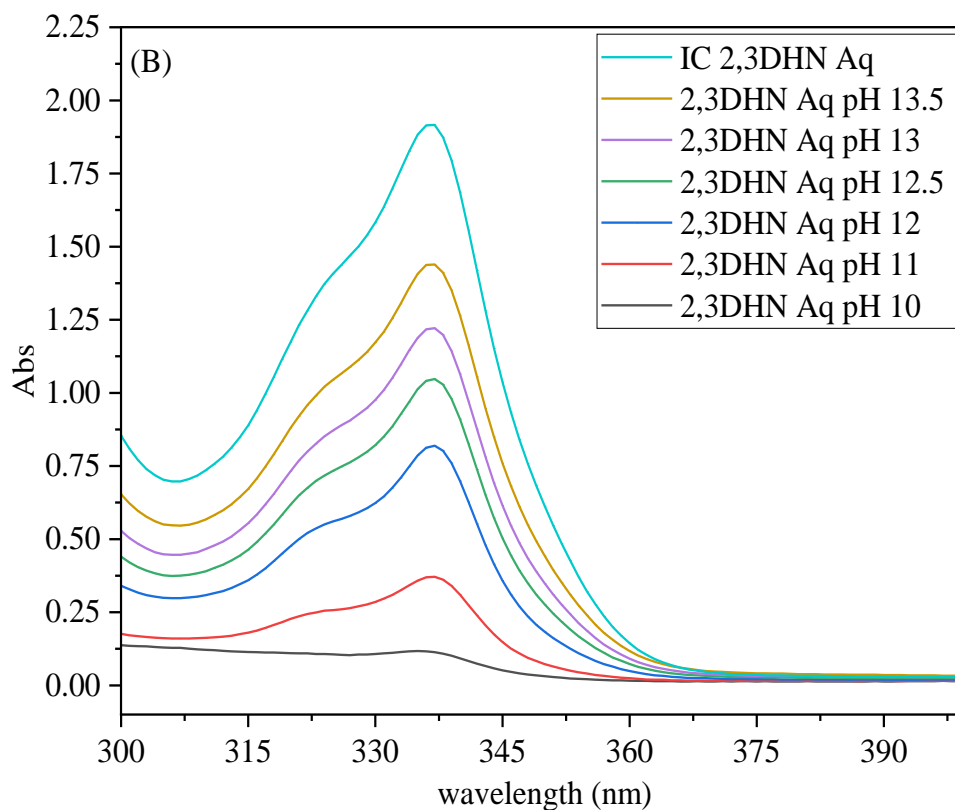


Figure 5.8: spectrum of 2,3DHN; (A) in BuAc (B) in aqueous carbonate after extraction

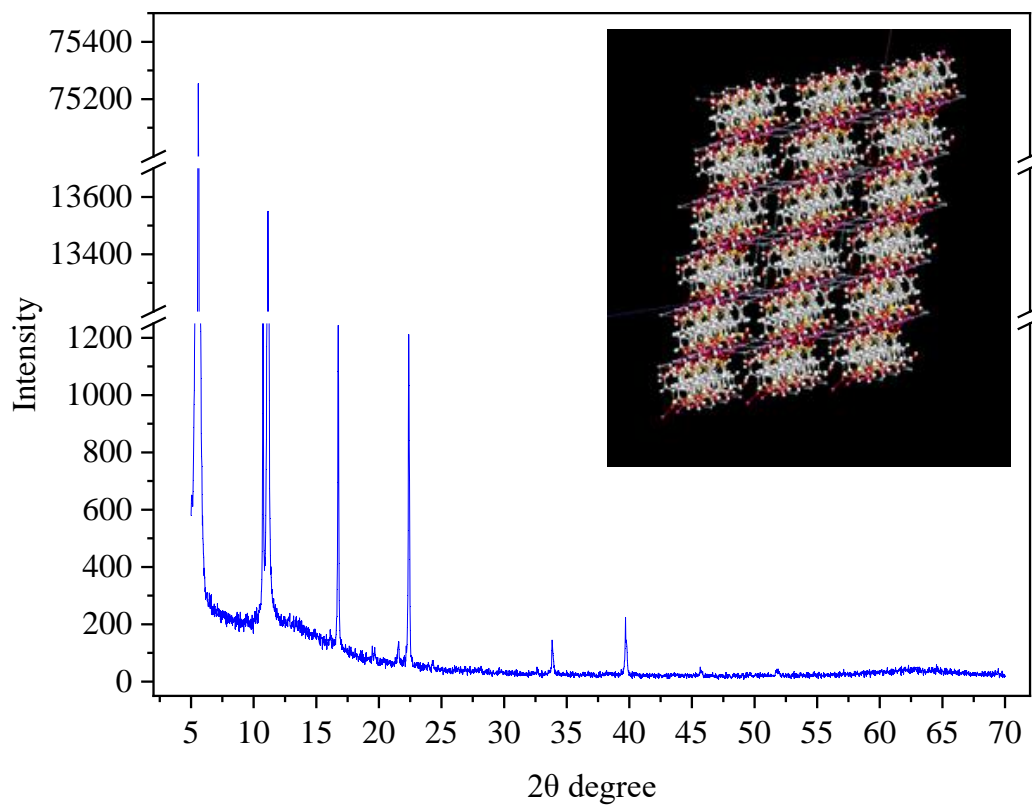


Figure 5.9: XRD patterns of Y-2,3DHN

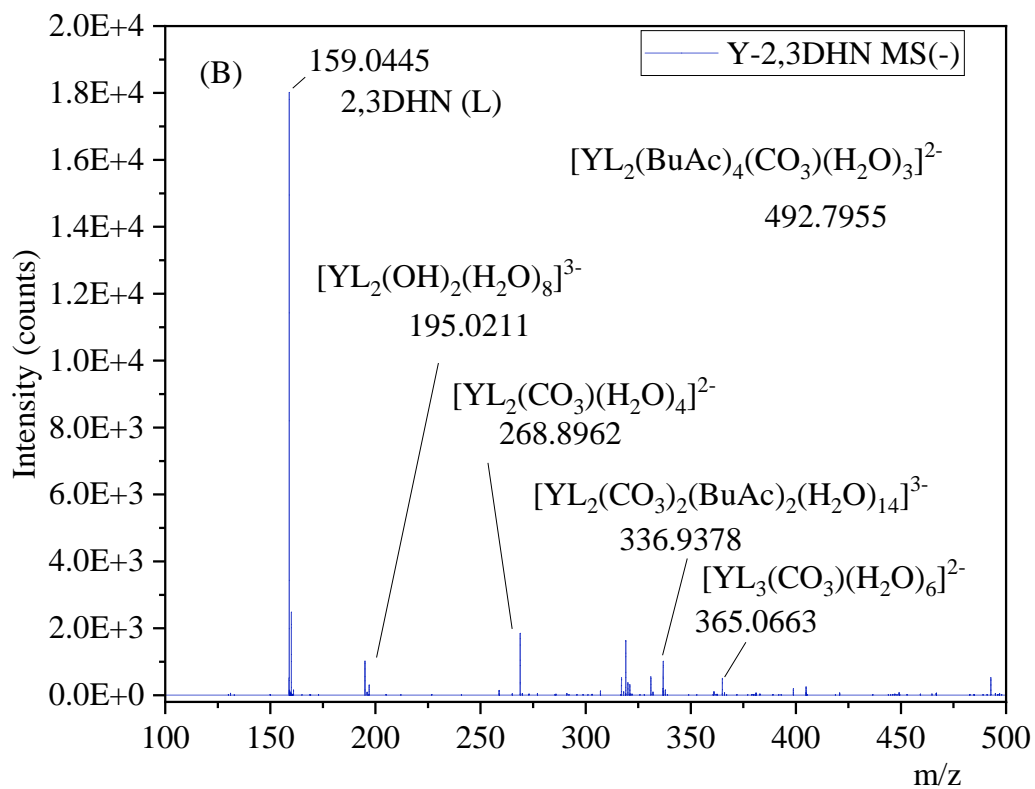
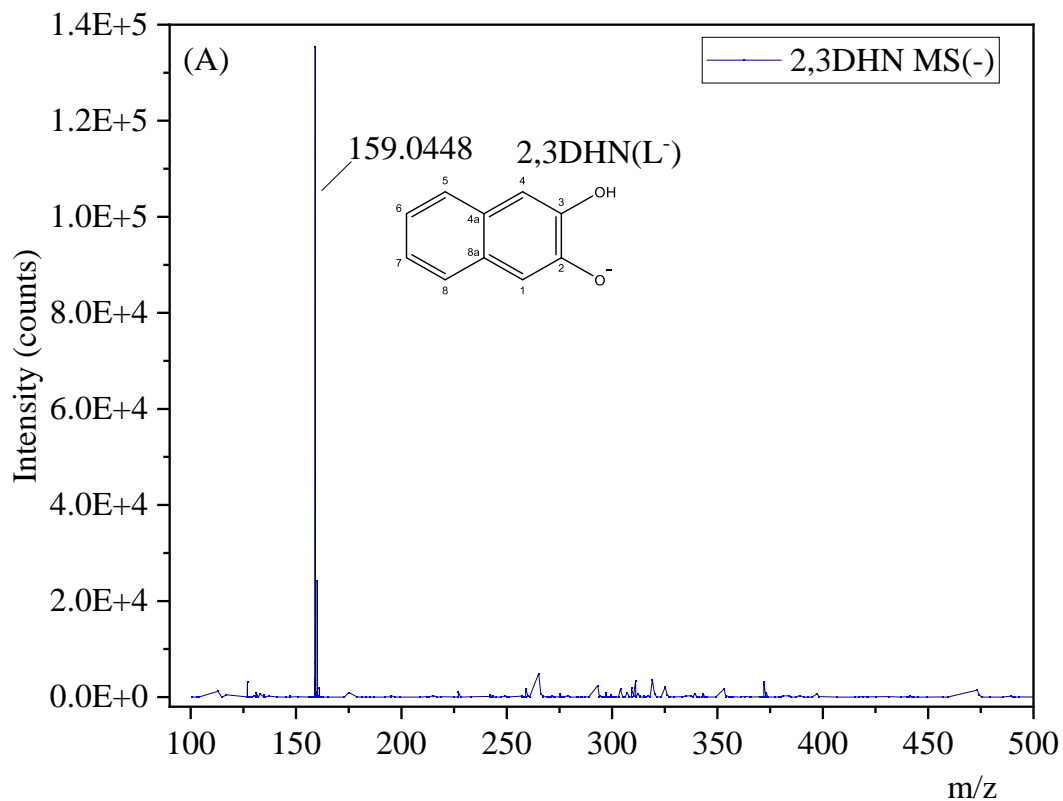
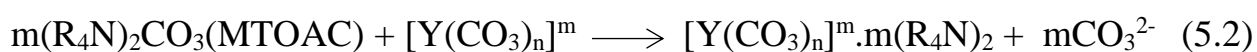


Figure 5.10: Negative ion mass spectra ESI-MS(-) of A) 2,3-DHN B) Y-2,3DHN

5.1.3 Yttrium extraction using MTOAC

There are several uses for quaternary ammonium compounds, and some are interesting as ionic liquids. Ionic liquids (ILs) are organic salts with low melting points; they are frequently referred to as liquids below 100 °C. They display a wide range of practical physicochemical characteristics, such as very low volatility, strong thermal, chemical, and electrochemical stability. Methyltrioctylammonium salts (quaternary ammonium salt) is a water insoluble, which is widely used as a counter ion in solvent extraction of anionic metal complexes. In this work we used Methyltrioctylammonium carbonate (MTOAC) to extract yttrium from carbonate media. Figure 5.11 shows the D_Y as a function of MTOAC in toluene and BuAc. The D_Y reached 5.09 and 1.43 using 0.2 mol/L MTOAC in toluene and BuAc, respectively. This is attributed to the aggregate formed in each diluent based on their polarity (approximated as revised micelle in toluene), (Eq. 5.2) [108–111].



where, $m = (3-2n)$

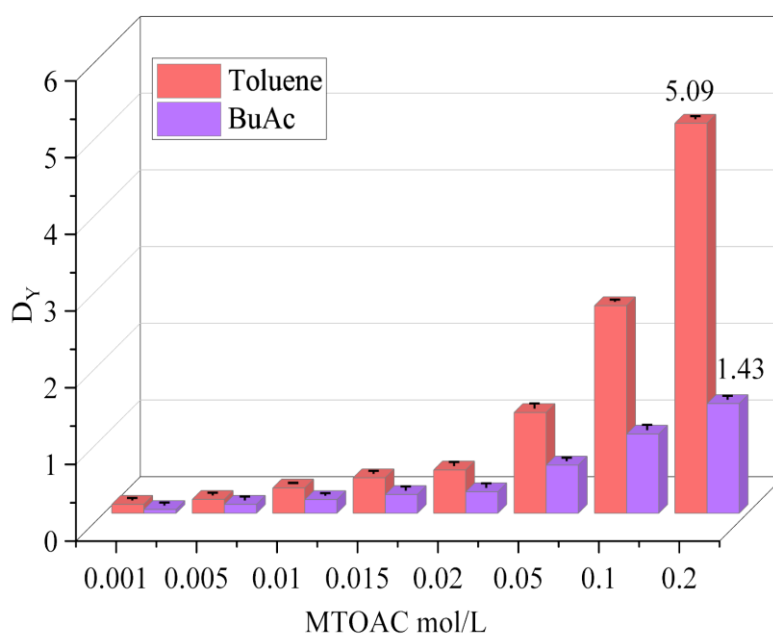


Figure 5.11: D_Y as a function of MTOAC in toluene and BuAc; 0.001 mol/L Y(III) pH 13 ± 0.1

5.1.4 Synergetic yttrium extraction

Synergistic solvent extraction improves the solubility of the extracted complexes in the organic phase and prevent the development of third phases in addition to increasing the extraction efficiency and improving selectivity of Y(III).

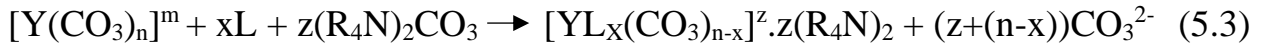
In this study, binary synergistic extraction system of Y(III) in carbonate media using a mixture of MTOAC and different ligands has been studied comprehensively, see Table 5.3. 2,3DHN has a very low D_Y without MTOAC, returning to its high aqueous solubility and tendency for third phase formation. Figure 5.12A and B show synergism between 2,3DHN, 1,2DHB, 4-tert butyl-catechol, 8HQ and MTOAC in BuAc and toluene. The synergism mechanism could be explained as follows: At the beginning, ligands form a complex with Y(III), while MTOAC (which has a positive polar charge) is in the domain between aqueous and organic phases, which pairs negatively charged complexes and increases their solubility in the organic phase (Eq. 5.3).

The synergistic effect of MTOAC clearly appeared with pH, where D_Y increased dramatically with most ligands and MTOAC retarded the transfer of ligand into the aqueous phase; at pH 13.5 the percent of 2,3DHN leaching out to aqueous phase decreased from 75 to 3.2 (see Figure 5.13 and Figure 5.14). Furthermore, monitoring 2,3DHN in presence of MTOAC in organic phase (BuAc) and aqueous carbonate using UV/VIS spectroscopy, Figure 5.15(A) shows the absorption spectrum intensity of 2,3DHN/MTOAC in BuAc, 2,3DHN has maximum absorption intensity at $\lambda = 325$ nm, while in presence of MTOAC maximum absorption intensity (λ) has shifted to 333 nm, at pH 10 the interaction between 2,3DHN is weak which lead to appearance of 2,3DHN peak at 325 nm and consequently decrease of 2,3DHN in organic phase, at pH 11 and 12 the interaction starts which λ at 333 nm starts to be present and shifted with pH, at high pH λ shifted up to 350 nm with high intensity as initial concentration. Figure 5.15(B) shows absorption spectrum of 2,3DHN/MTOAC in aqueous carbonate, it is obvious that the presence of MTOAC prevent leach-out of 2,3DHN ($\lambda = 337$ nm). Despite the fact that

Table 5.3: Different ligands under investigation for yttrium extraction from carbonate media

No	Ligands (L)	D_Y of 0.01 mol/L (L) and 0.015 mol/L MTOAC			D_Y of 0.01 mol/L (L)		
		BuAc	toluene	2-nitrotoluene	BuAc	toluene	2-nitrotoluene
1	2,3DHN	83	85	3 rd phase		3 rd phase	3 rd phase
2	1,7DHN	3 rd phase	Not soluble	3 rd phase	3 rd phase	Not soluble	3 rd phase
3	1,8DHN	Partially soluble	Not soluble	Not soluble	Partially soluble	Not soluble	Not soluble
4	1-naphthol	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.
5	2-naphthol	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.
6	1,1'-Bi-2-naphthol	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase	3 rd phase
7	1,2DHB	3.98	82.4	3 rd phase	--	3 rd phase	3 rd phase
8	3,5-Di tert-butyl catechol	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.	No. ex.
9	4TBDHB	3.2	13.87	3 rd phase	--	3 rd phase	3 rd phase
10	Chromotropic acid	Not soluble	No. ex.	Not soluble	Not soluble	No. ex.	Not soluble
11	Alizarin	67.11	81.94	3 rd phase	--	--	--
12	PAN	Not soluble	Not soluble	3 rd phase	Not soluble	Not soluble	3 rd phase
13	PAR	1.3	2.2	--	--	--	--
14	8HQ	87	85	3 rd phase	66	3 rd phase	73

8HQ is less soluble in aqueous phase than 2,3DHN at high pH levels, also MTOAC combination retards the leach-out of 8HQ from organic phase and it enhances the extraction processes, Figure 5.16(A) the MTOAC not only retard 8HQ leach-out to aqueous phase but also there is an interaction that cause shift in λ_{\max} and appearance of new peak at $\lambda = 262$ nm and the absorption intensity at 262 nm increased with pH [112].



where, $m = (3-2n)$, $z = 3-2(x+(n-x))$ and L = ligands

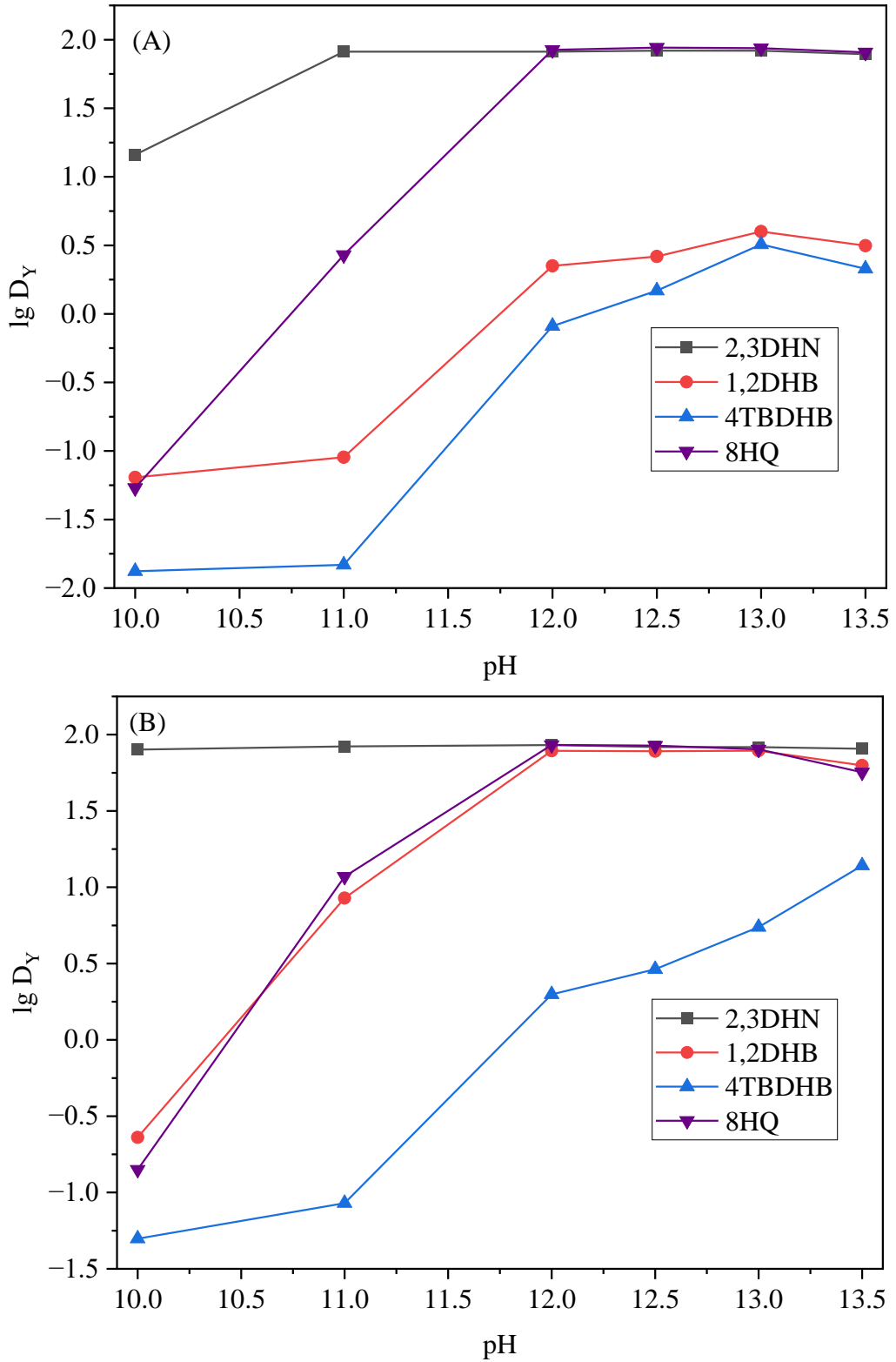


Figure 5.12: The function of pH on yttrium extraction in diluents BuAc (A) and toluene (B); 0.001 mol/L Y(III), 0.01 mol/L L (L: 2,3DHN, 1,2DHB, 8HQ and 4TBDHB)/0.015 mol/L MTOAC

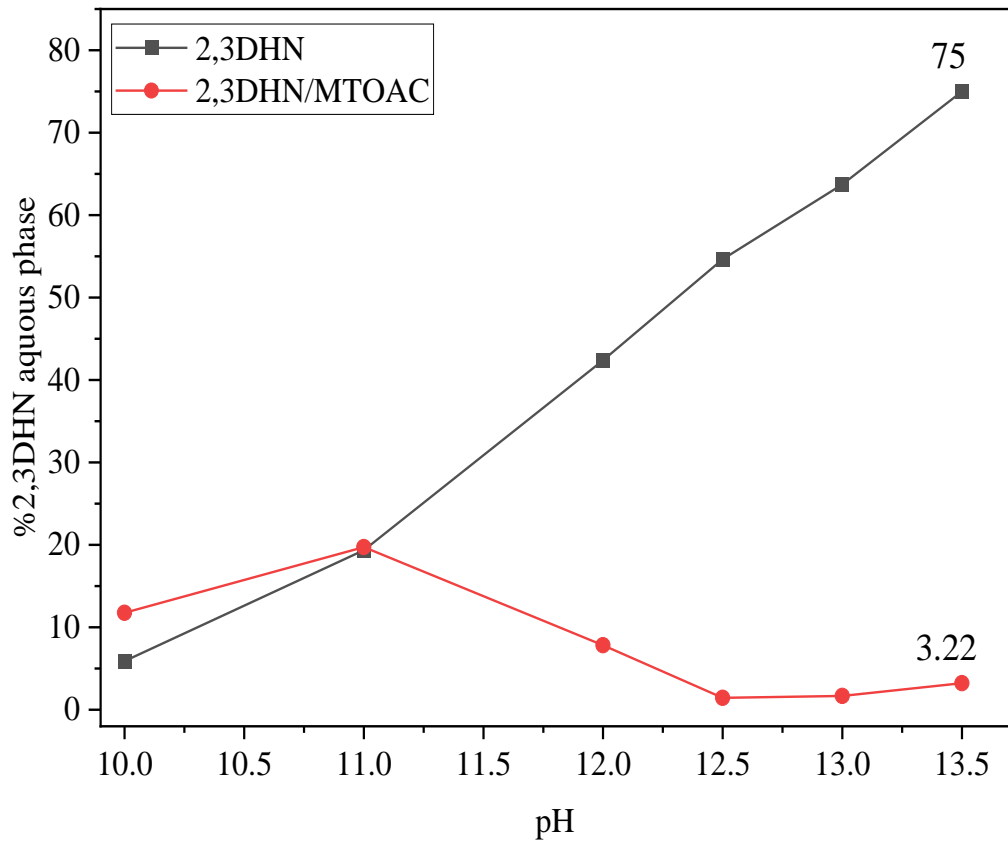


Figure 5.13: % of 2,3DHN into aqueous phase after Y(III) extraction in absences and presence of MTOAC using BuAc diluent

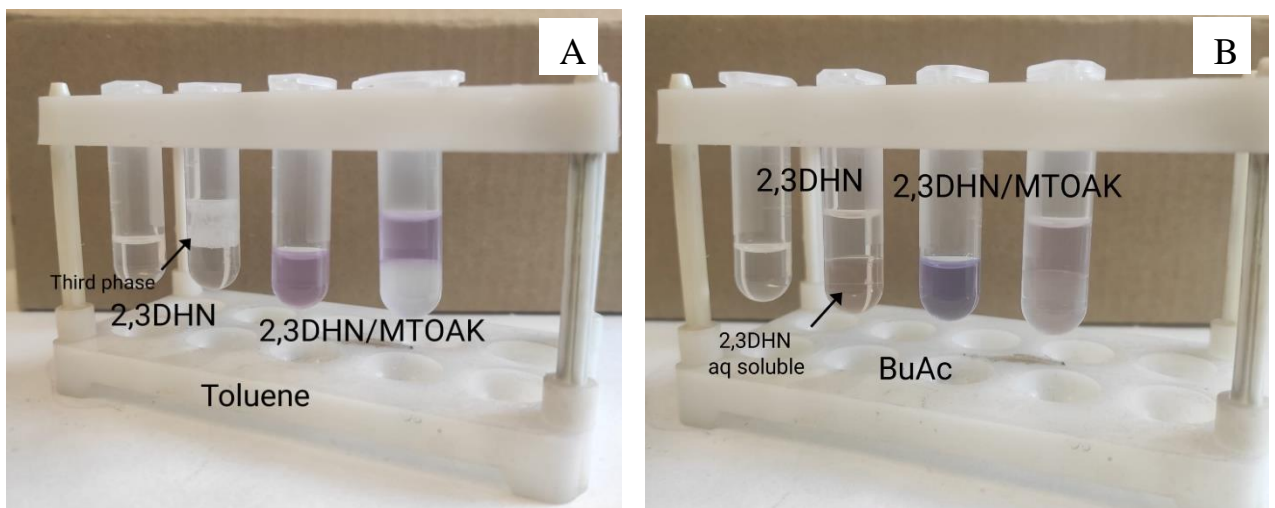


Figure 5.14: D_Y using 2,3DHN/MTOAC in toluene and BuAc diluents: 0.001 mol/L Y(III) 0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC

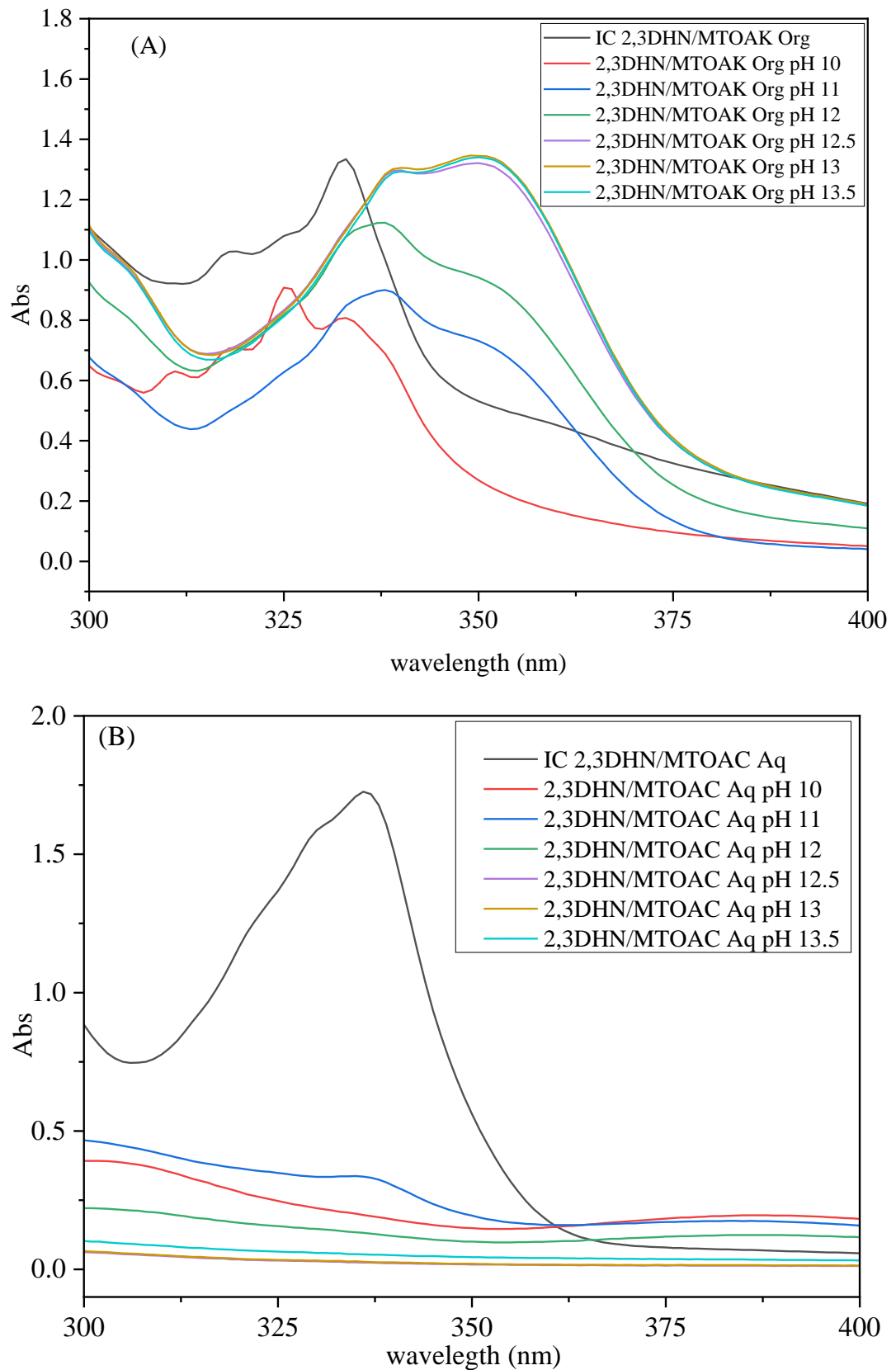


Figure 5.15: UV spectrum of 2,3DHN/MTOAC in BuAc(A) aqueous phase (B)

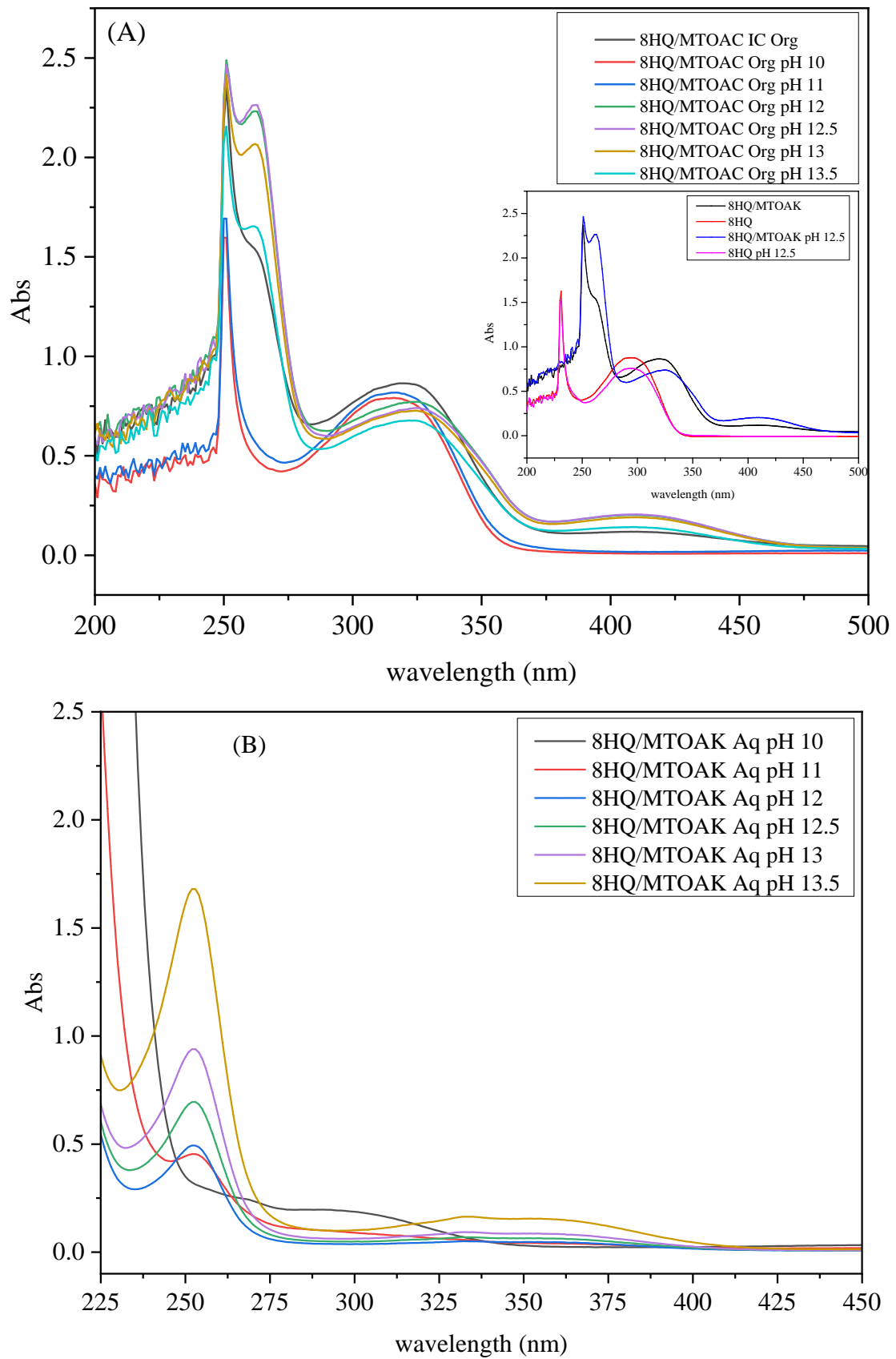


Figure 5.16: UV spectrum of 8HQ/MTOAC in BuAc(A) aqueous phase (B)

5.1.4.1 The molar ratio of the synergistic mixture

We used the method of constant molar ratio to gain more insight into the synergistic effect of 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/MTOAC of Y(III) extraction. The total molar concentration of MTOAC and ligands was kept constant at 0.005 mol/L, where Y(III) was 0.001 mol/L. D_Y in the mixture extractant changed with the mole fraction of extractants. Figure 5.17(A) depicted that the molar ratio (2:3) of 2,3DHN/MTOAC has the highest yttrium extraction, while Figure 5.17(B) depicted that the molar ratio (3:2) of 8HQ/MTOAC has the highest yttrium extraction. The extraction stoichiometry of yttrium by 2,3DHN or 8HQ and MTOAC could be expressed as (Eq. 5.3).

5.1.4.2 Yttrium extraction isotherm of 2,3DHN/MTOAC

The extraction isotherm was obtained from the phase ratio (A/O) variation method, the extraction isotherm was determined by plotting equilibrium concentration of Y(III) in the organic phase vs. equilibrium concentration in the aqueous phase, the extraction isotherm of Y(III) in toluene and BuAc was performed using a synergistic mixture 0.01 mol/L 2,3DHN/0.015 mol/L MTOAC, at maximum loading the molar ratio of synergistic mixture and metal is between 2-4 in toluene and 3-6 in BuAc, see Figure 5.18. The structure's composition is challenging. MTOAC and 2,3DHN are considered as potential extractants.

5.1.4.3 Re-extraction studies of yttrium

The stripping experiments of Y(III) from loaded extractants explored in acid medium, different organic and mineral acids were examined for Y(III) re-extraction Figure 5.19. All acids possessed a good Y(III) re-extractability and a complete stripping of Y(III) can be achieved at 0.05 mol/L of all acids, H_2SO_4 stripped Y(III) at a lower concentration compared to other acids, but Y(III) re-extractability with more molar H_2SO_4 concentration decreased (reached 60% at 1 mol/L), potentially as a result of the formation of sulfate

derivatives of extractants which has the ability to form a metal complex in acidic media. In case of oxalic acids, Y(III) stripped in a precipitated oxalate form.

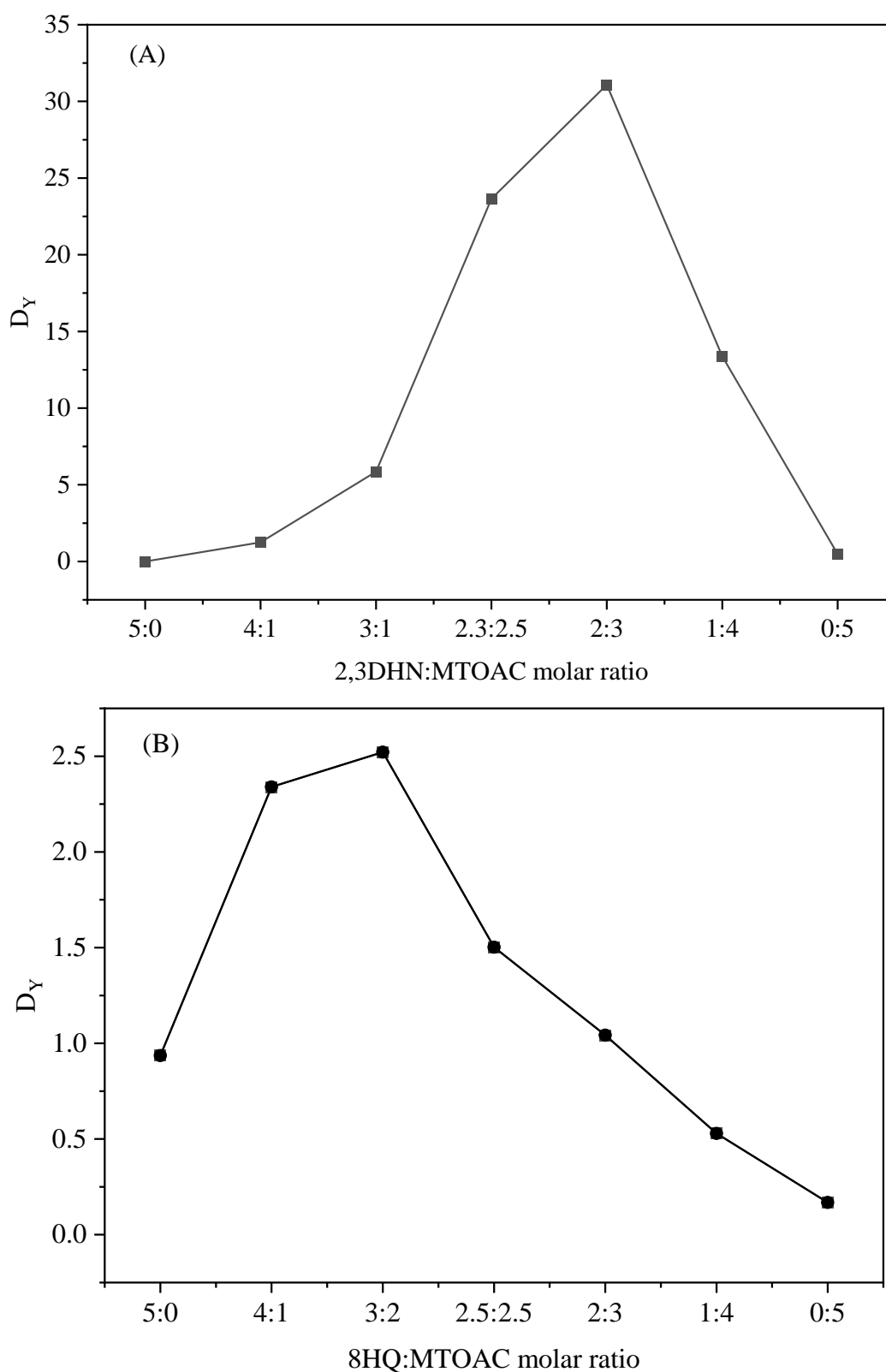


Figure 5.17: the molar ratio of (A) 2,3DHN/MTOAC and (B) 8HQ/MTOAC; 0.005 mol/L in toluene, 0.001 mol/L yttrium

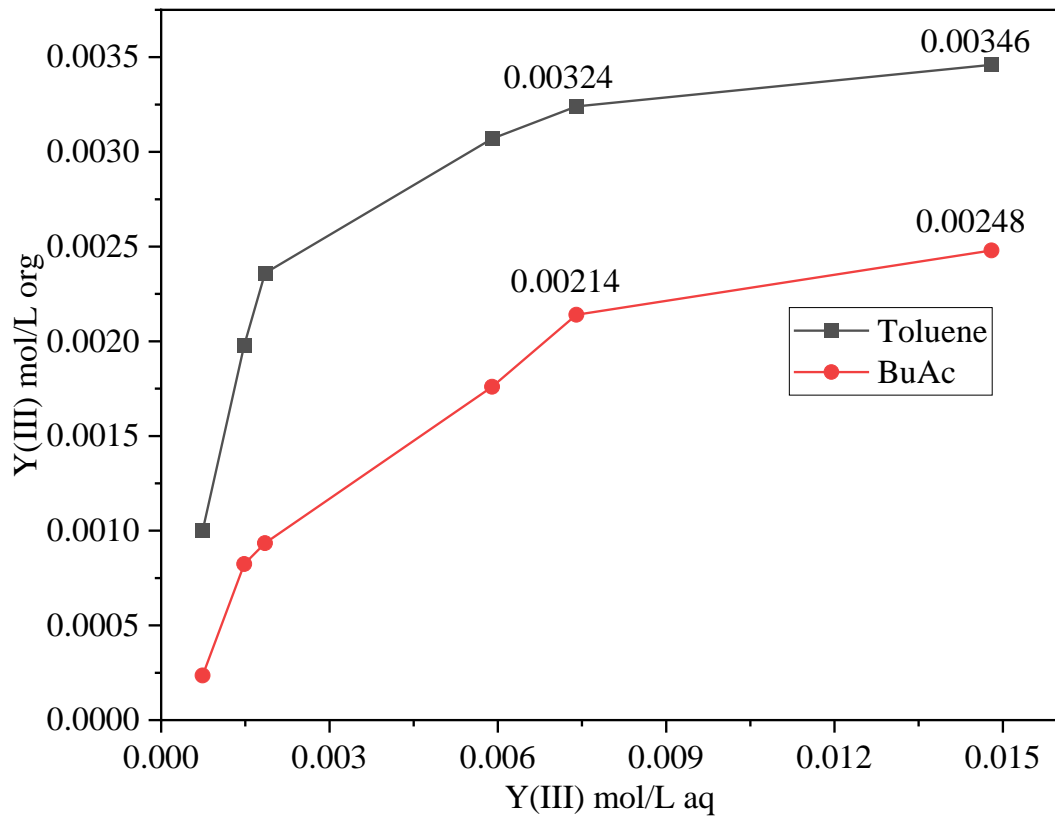


Figure 5.18: Y(III) extraction isotherm using $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L Y(III) and 0.01 mol/L 2,3DHN/0.015 mol/L MTOAC in toluene and BuAc

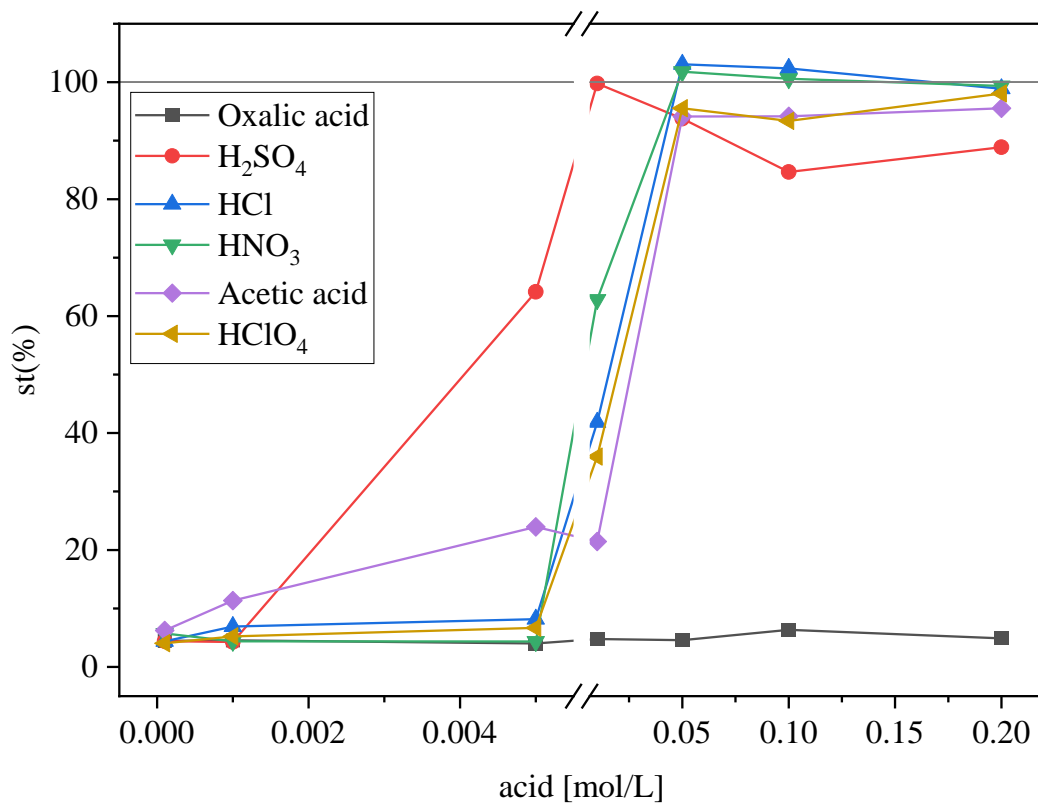


Figure 5.19: stripping ratio of Y(III) with different organic and mineral acids, from loaded organic phase 0.01 mol/L 2,3DHN, 0.015 mol/L MTOAC

5.1.4.4 Stability of the extractant 2,3DHN/MTOAC

Extraction system stability and regeneration ability are two of the main parameters for practical application, the stability of synergistic extractant [2,3DHN/MTOAC] in toluene to extract Y(III) from carbonate medium was studied by repeated extraction/stripping process. After four cycles using 0.005 mol/L HNO₃, HCL, and H₂SO₄ stripping agents, the extraction efficiency was almost constant, and the extractant possessed high stability and could be reused without additional purification, Figure 5.20.

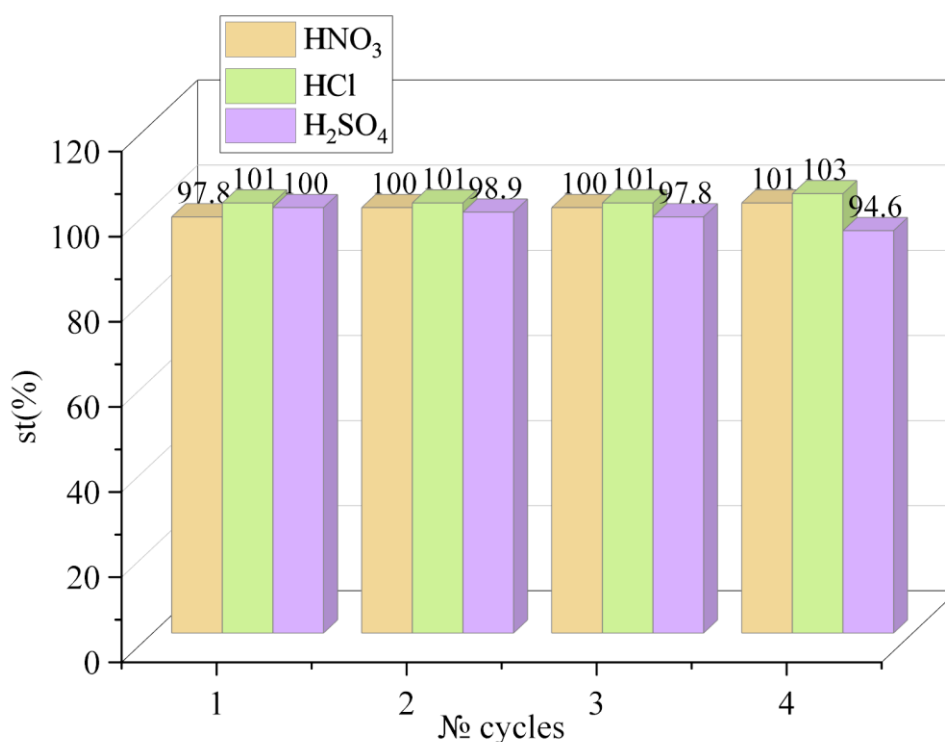


Figure 5.20: 2,3DHN/MTOAC extractant regeneration experiment of Y(III) in carbonate medium

5.1.4.5 Effect of contact time on yttrium extraction

In solvent extraction investigations, accelerating kinetics is important for improving extraction performance. To study the extraction kinetics; a solution of 0.001 mol/L Y(III) with pH value of 12.5 ± 0.1 was contacted with 0.01 mol/L ligands and 0.015 mol/L MTOAC at an organic/aqueous phase volume ratio (O/A) of 1:1, The extraction time (t)

was varied from 2 to 20 min. the extraction percent reached 80% - 91% within 2 min and were maintained at plateau after 5 min for all systems extraction, indicating that 5 min was enough to achieve extraction equilibrium between the two phases. Notably, to ensure that the extraction equilibrium is reached and keep the experimental conditions consistent, the time is prolonged. Therefore, all further extraction experiments were performed within 10 min, see Figure 5.21.

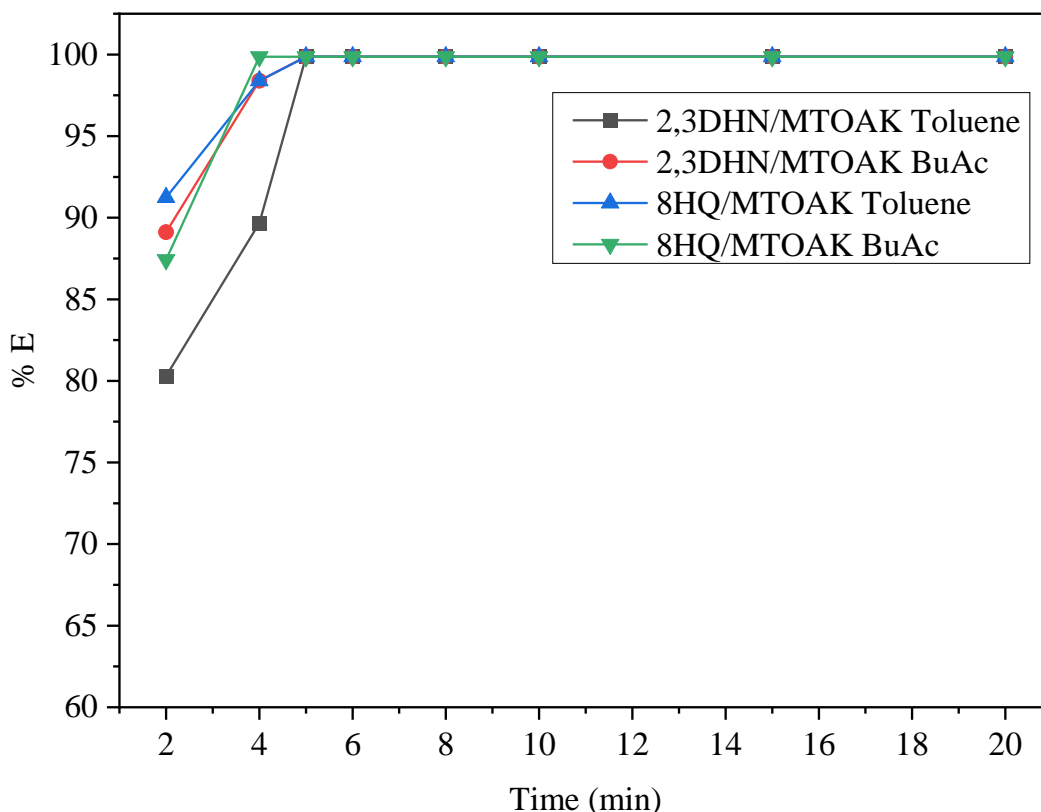


Figure 5.21: the effect of contact time on extraction system

5.1.4.6 Separation studies of Y(III)/Sr(II)

The separation factor (SF) of Y(III)/Sr(II) was calculated from the extraction system; aqueous carbonate solution containing 4×10^{-6} mol/L Y(III), 1×10^{-6} mol/L Sr(III), and 1×10^{-3} mol/L ligands (2,3DHN, 8HQ)/ 1.5×10^{-3} mol/L MTOAC diluted in toluene and BuAc. Figure 5.22 depicts the $\lg SF_{Y/Sr}$ in toluene and BuAc. Figure 5.22 shows the Y(III)/Sr(II) separation using 2,3DHN/MTOAC, It is reached 5.5. It has in toluene steady values of $\lg SF_{Y/Sr}$ in all pH ranges, while in BuAc it increases with pH. also, it shows the

lg $SF_{Y/Sr}$ separation of 8HQ/MTOAC. It is reached 2.96 and 1.67 in toluene and BuAc, respectively. In addition, D_Y was studied as a function of different competing metal Al(III), Pb(II), Zn(II) and Si(IV), which they have a considerable solubility in alkaline media. one of the goals of this work to determine ^{90}Sr (from soil sample) by its daughter ^{90}Y , Therefore, we studied Al(III), Si(IV) (main soil component), Pb(II) and Zn(II) have significant interfering on ^{90}Y determination, Pb(II) has a significant effect on Y(III) extraction, whereas Al(III), Zn(II), and Si(IV) have no effect. Figure 5.23 depicted the yttrium extraction as a function of Pb(II) concentration. Pb(II) concentration ranged from

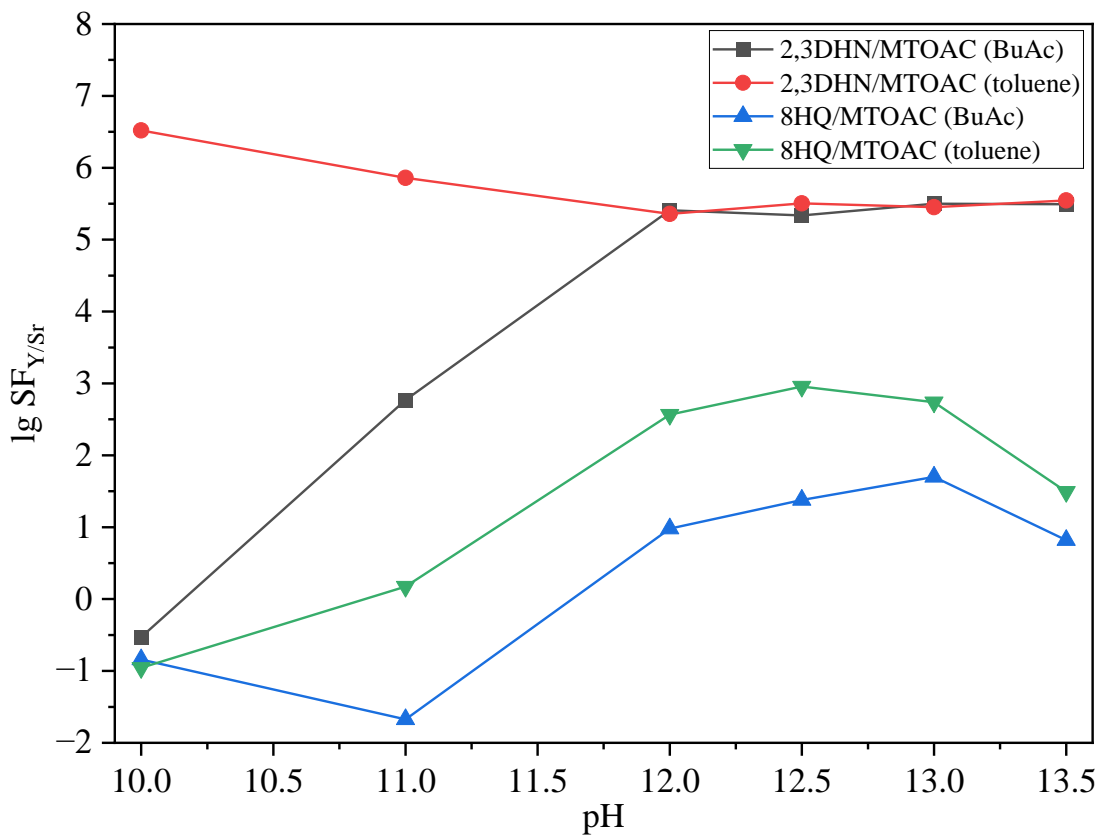


Figure 5.22: lg $SF_{Y/Sr}$ of 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/MTOAC: $4 \cdot 10^{-6}$ mol/L Y(III), $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L Sr(III) and $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L [L] and $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L MTOAC in BuAc and toluene

$5 \cdot 10^{-4}$ to $9 \cdot 10^{-3}$ mol/L, the lg D_Y dramatically decreased with Pb(II) concentration. Zn(II) and Al(III) have less impact on lg D_Y , Al(III) concentration ranged from $1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L to $7.9 \cdot 10^{-2}$ mol/L and Zn(II) concentration from $7.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L to $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Molar Si(IV) concentration ranged from $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L to 0.04 mol/L, Si(IV) approximately has no impact on yttrium extraction, Y(III) concentration ranged $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L to $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

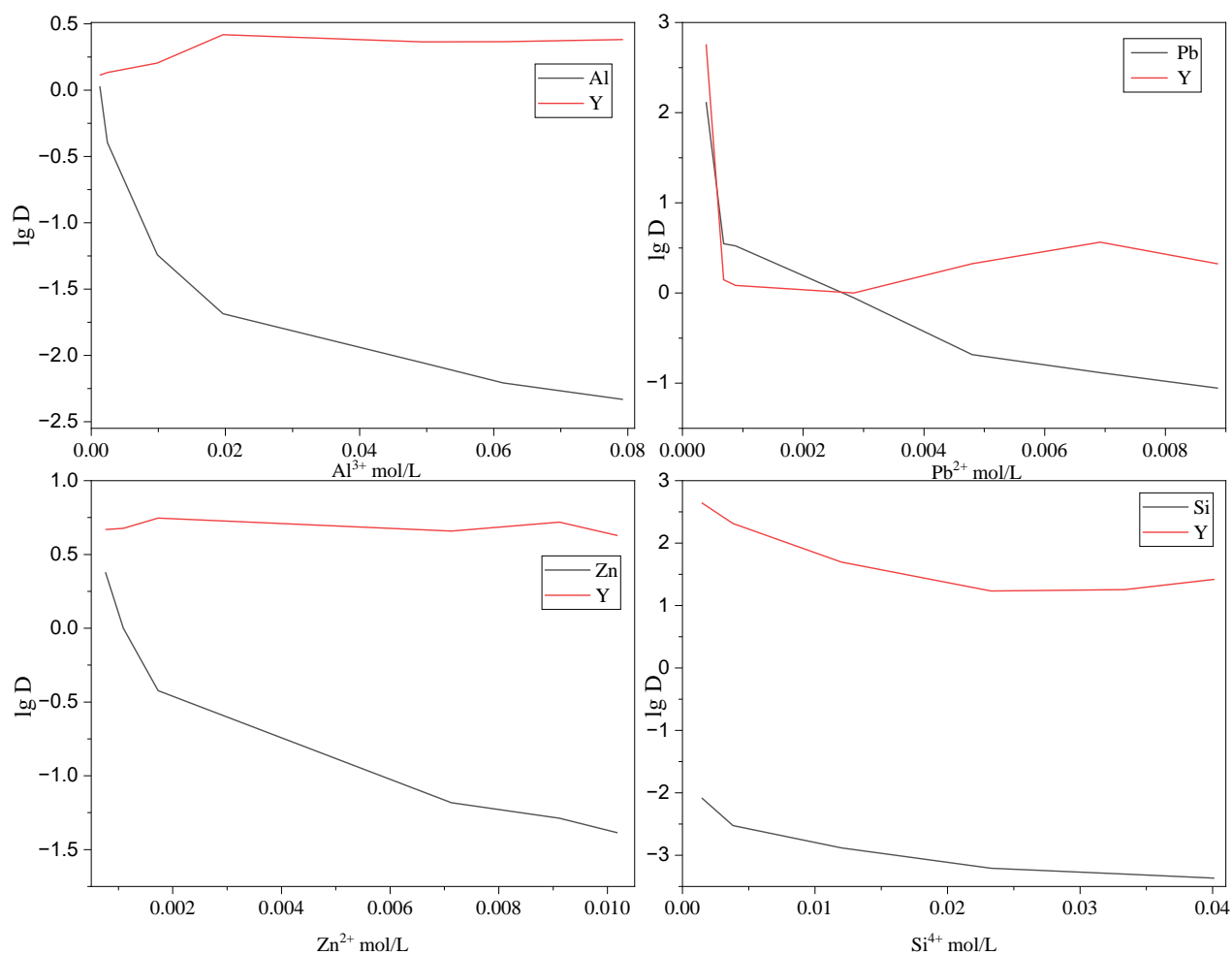


Figure 5.23: yttrium extraction as a function of Al(III), Pb(II), Zn(II) and Si(IV)

5.1.4.7 The structural study of the 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/MTOAC

ATR-FTIR can be used to track changes in the structure of ligands formed and to monitor changes in the structure of complexes formed, which can provide insight into how different ligands interact with metals in the extraction process. To study the metal-ligand interaction in the LLE process, a binary mixture between chelating extractants (2,3DHN, 8HQ) and MTOAC was prepared. A small amount of ligand was dissolved in MTOAC; 2,3DHN/MTOAC is dark blue, whereas 8HQ/MTOAC is green yellow. The newly prepared ligands were diluted in toluene to extract yttrium from carbonate media, after yttrium extraction toluene evaporated. A small amount was directly introduced to ATR-IR. MTOAC has a 1381 cm^{-1} band due to asymmetric stretching of O-C-O in CO_3^{2-} [113,114], The band attributed to C-O dramatically decreased after interaction with

ligands, and new bands attributed to 2,3DHN were detected at 1265 cm^{-1} attributed to CH and C-C stretching vibration, C-N of MTOAC appeared at 1460 cm^{-1} , the sharp absorption bands at 2928 and 2855 cm^{-1} which is assigned to the C-H stretching vibration, whereas the ring deformation vibration is observed at 850 cm^{-1} . The ~ 730 and 700 cm^{-1} bands were assigned to the stretching modes of Y-ligands bond. In both systems, the symmetric and asymmetric stretching vibrations of H_2O at 3400 cm^{-1} decreased, which accounted for the leaching out of incorporated H_2O in MTOAC after interaction with ligands and disappeared after extraction as a result of water transfer to aqueous phase, Figure 5.24.

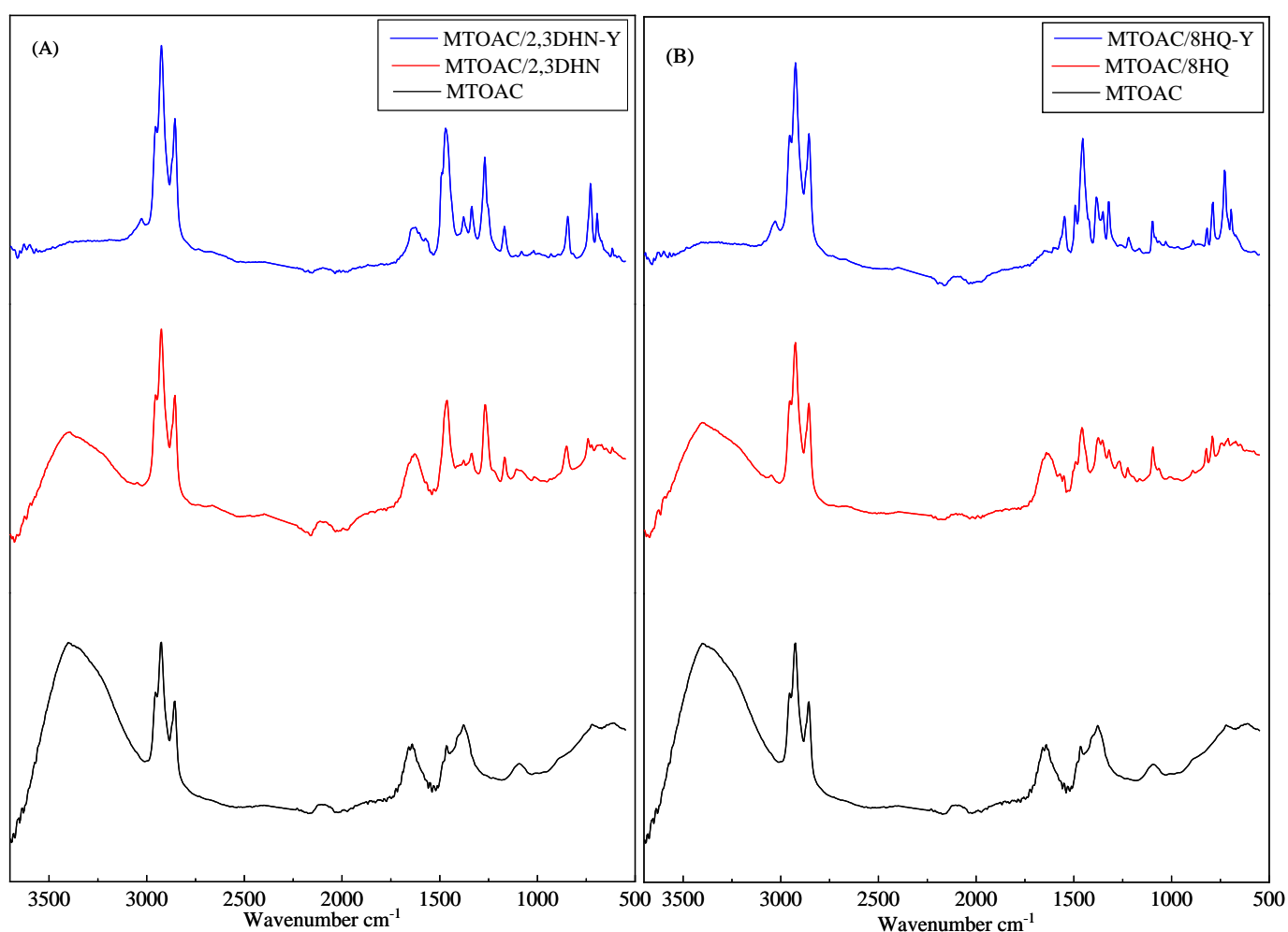


Figure 5.24: ATR-IR of extraction systems; (A) with 2,3DHN and (B) 8HQ

The intensities and positions of absorption bands are affected when Y^{3+} forms a complex with the ligands. It is clear that in comparison with the ligand's spectra, in all Y^{3+} complexes exhibit an increase in intensity for bands between 1200 and 1500 cm^{-1} . It is

thought that this effect is caused by electron density transfer from the ligand to the metal ion, effectively giving the ligand partial cationic character [115–117].

5.2 Conclusion chapter 5

Of the 14 hydroxy-containing ligands studied, only 8-hydroxyquinoline (8HQ) and 2,3-dihydroxynaphthalene (2,3DHN) were suitable for the extraction of yttrium from carbonate media. [92,118].

8HQ has a good D_Y in both BuAc and 2-nitrotoluene. Only in 2-nitrotoluene 8HQ possessed a good Y/Sr (Sf) (32.8) at pH 13, BuAc has no Y/Sr separation (0.9). K_2CO_3 and Na_2CO_3 possessed a good ability of yttrium extraction over $(NH_4)_2CO_3$. The aqueous solubility of 8HQ during extraction was tracked and about 23% transferred at pH 13.5, in addition different species was investigated using ESI-MS(-), pure ligand 8HQ detected at m/z (144.04) and metal-ligand species; $m/z(-)$ 212.04 $[Y(8HQ)_3(BuAc)_2(OH)_2CO_3]^{4-}$, $m/z(-)$ 279.917 $[Y(8HQ)_5(BuAc)_2(H_2O)CO_3]^{4-}$, $m/z(-)$ 222.04 $[Y(8HQ)_5(H_2O)CO_3]^{4-}$, $m/z(-)$ 418 $[Y(8HQ)_5(BuAc)_3(H_2O)_2CO_3]^{3-}$.

2,3DHN has a relatively low D_Y because of high aqueous solubility, it reached about 75% at pH 13.5, therefore we studied synergism with MTOAC. XRD patterns of Y-2,3DHN; the crystal structure appeared like a sandwich-like structure, where Y(III) was located between the layer of 2,3DHN. the electrospray ionization-mass spectrometry in a negative ion mode ESI-MS(-) detect Y-2,3DHN species complexes after extraction in BuAc diluent. By the application of suitable instrumental parameters to avoid complex fragmentation, we got different species of pure ligand (2,3DHN) and different metal-ligand species. The main species in both spectrum is for $[2,3DHN]^-$ at $m/z(-)$ 159.044. Most yttrium species consists mainly of Y(III), 2,3DHN, hydroxyl, carbonate and H_2O ; $m/z(-)$ 195.02 $[YL_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3-}$, $m/z(-)$ 268.8962 $[YL_2(CO_3)(H_2O)_4]^{2-}$, $m/z(-)$ 336.93 $[YL_2(BuAc)_2(CO_3)_2(H_2O)_{14}]^{3-}$, $m/z(-)$ 365.06 $[YL_3(CO_3)(H_2O)_6]^{2-}$, $m/z(-)$ 492.7955 $[YL_2(BuAc)_4(CO_3)(H_2O)_3]^{2-}$. The ESI-MS(-) could interpretate the synergistic effect of

MTOAC (ion pair). The correlation between ESI-MS(-) and powdered XRD is in a good agreement, which in powdered XRD we get Y(III) located in between ligand layers, the diluent and other species lost during crystallization

The binary system of 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/ MTOAC were used for yttrium separation from carbonate media. The D_Y increased with pH. 2,3DHN/ MTOAC molar ratio (2:3) was optimal for yttrium extraction, while the (3:2) molar ratio is optimal for 8HQ/MTOAC. It can be deduced that synergized 2,3DHN and 8HQ possessed yttrium selectivity over strontium, where MTOAC resisted ligand aqueous solubility and increased the solubility of Y-DHNs complexes in the organic phase by increasing the hydrophobicity of the new M-L complex. The synergistic extractant 2,3DHN/MTOAC in toluene has a wide optimum pH interval of 10-13.5 for yttrium extraction and separation. The $\lg SF_{Y/Sr}$ of 2,3DHN/MTOAC reached 5,5 in BuAc and toluene. The $\lg SF_{Y/Sr}$ of 8HQ/MTOAC was 2.96 and 1.67 in toluene and BuAc, respectively.

The ATR-FTIR confirmed ligands interaction. The 2,3DHN/MTOAC extraction system possessed good feasibility of extractant recycling (four cycles) and had a steady D_Y . Figure 5.25 shows a graphical chart of yttrium extraction and separation from carbonate and yttrium ligands structural study.

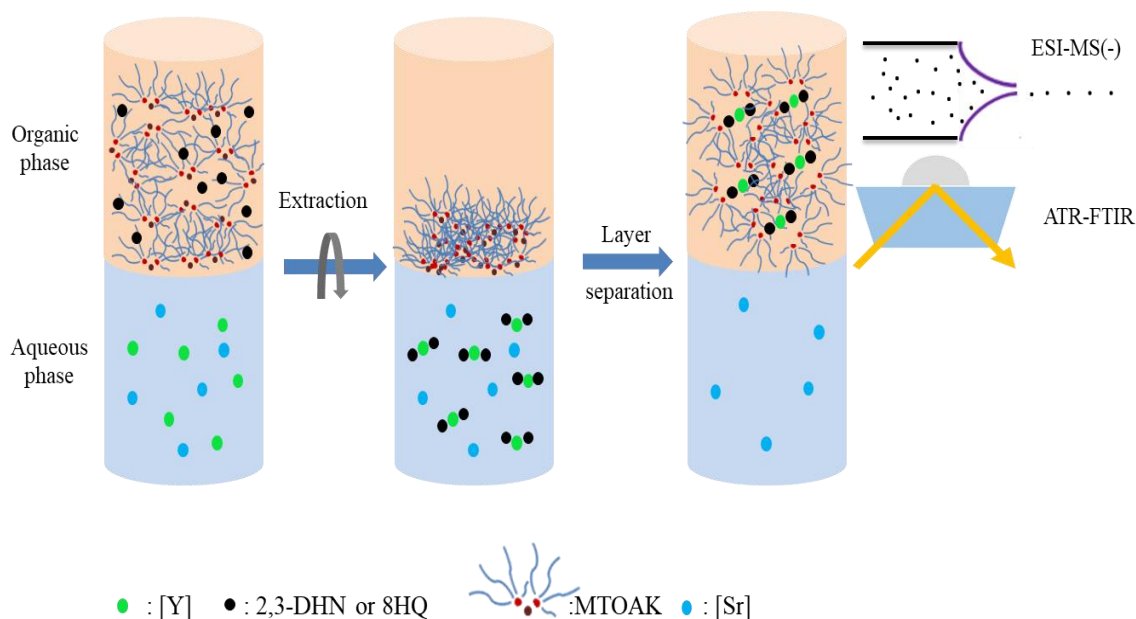


Figure 5.25: Graphical chart of yttrium extraction and separation from carbonate by a new mixture of quaternary ammonium carbonate and chelating ligands

CHAPTER 6: Determine ^{90}Sr in soil sample by its daughter ^{90}Y

Since the Chernobyl accident in 1989 and the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident in 2011, concern over ^{90}Sr environmental pollution has dramatically increased. It is critical for public safety to monitor ^{90}Sr levels in aquatic environments because of its radiotoxic properties and chemical resemblance to calcium in living things. The analytical method for radioactive strontium is often challenging, since ^{90}Sr and its daughter ^{90}Y are only pure beta emitters and must be separated from the material before measurement.

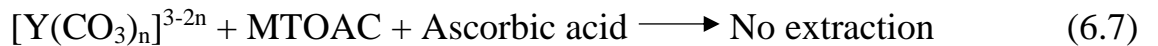
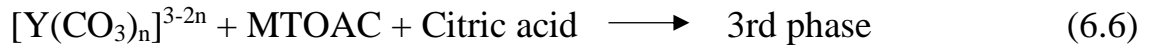
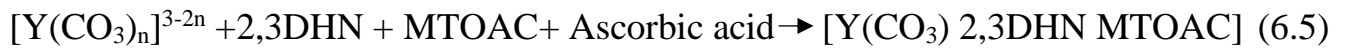
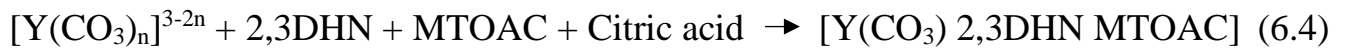
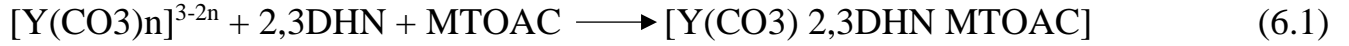
The practical application of $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ separation in carbonate solution is to determine ^{90}Sr in solid matrix by direct separation and determination of ^{90}Y , avoiding handling difficulties and hazards of classical nitric acid process. In addition, in this case, the analysis time is significantly reduced since there is no need to wait for the $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ equilibrium to be reached. This method gives opportunity to use a selective extractant for ^{90}Y .

6.1 Effect of organic acids on yttrium extraction

Soil samples consist of a complex structure. Organic acids might be used to increase the leaching of the target metal. The effects of tartaric, citric, and ascorbic acids were examined as a competing ligand. The extraction system: aqueous phase 0.001 mol/L Y(III) and the acid concentration ranged 0.01-0.3 mol/L, organic phase 0.01 mol/L 2,3DHN/0.015 mol/L MTOAC in toluene.

Figure 6.1 shows $\lg D_Y$, it is seems that tartaric acid has no impact on yttrium extraction, but two additional experiments were conducted for more deeply understand the role of tartaric acid: yttrium extraction without any extractant only Y(III) and tartaric acid and Y(III) with only MTOAC without 2,3DHN, the results show that there is not yttrium extraction in absence of 2,3DHN/MTOAC, but with MTOAC yttrium completely extracted, which tartaric acid can form negative complex with Y(III) (Eq. 6.1, 6.2 and 6.3), Citric and Ascorbic acids have no impact on D_Y . without 2,3DHN; the extraction of Y(III)

in absence of 2,3DHN and in presence of citric acid 3rd phase formed (citric acid has no solubility in toluene), while ascorbic acid has not ability to extract Y(III) (Eq 6.4, 6.5, 6.6 and 6.7). So tartaric acid has no effect on yttrium extraction, but tartaric acid forms a negative complex with yttrium which extracted as Y-Tartarate complex.



6.2 Yttrium recovery from sand by alkaline carbonate leaching followed by solvent extraction (2,3DHN, MTOAC in toluene)

As a simulated soil at beginning, we tested our method for recovery of Y(III) from sand, a 250 g sand was homogenized, washed many times with acids and ethanol to ensure removal of any contaminant after that dried for several days at 80 °c.

A portion of sand sample 1 g was taken and put into crucible with a mixture of Na₂CO₃ and K₂CO₃ as alkaline digestive agent, A solution of stable yttrium nitrate was added to the sample the final yttrium concentration was 30 mg/L. The mixture was calcined in a muffle for 1 hour at a temperature of 500°C. After the mixture was cooled to room temperature, the sample was placed in a polypropylene test tube, and 50 ml of the leaching agent solution was added to the sample (5 leaching agents were tested - H₂O/H₂O₂, NaHCO₃/H₂O₂, NH₄HCO₃/H₂O₂, (NH₄)₂CO₃/H₂O₂) and (NH₄)₂CO₃.

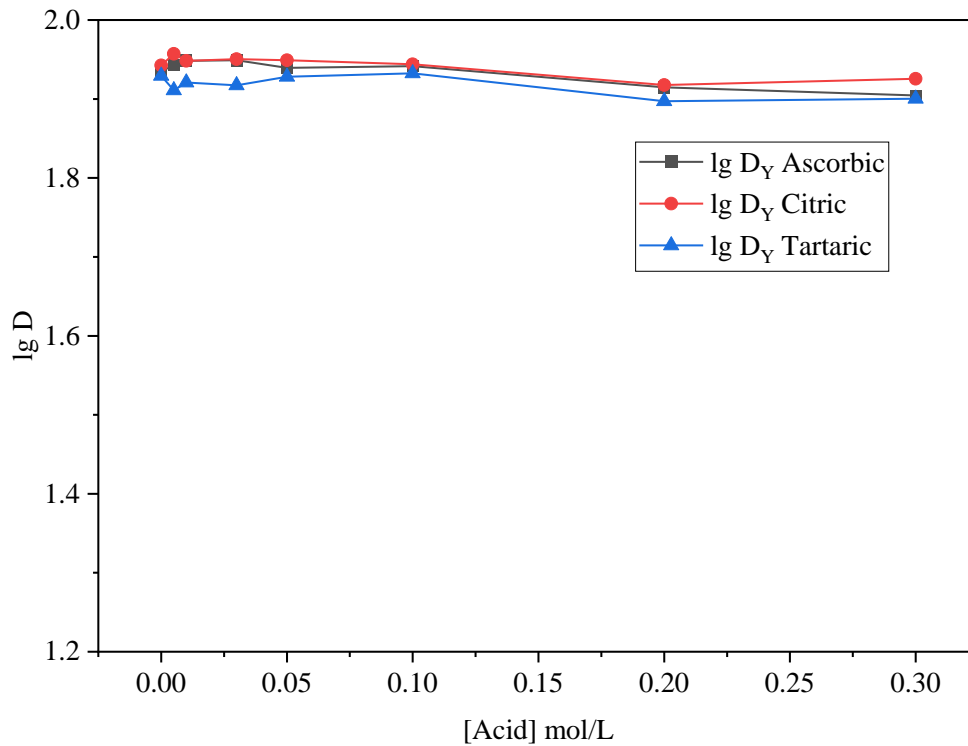


Figure 6.1: Effect of organic acids on D_Y ; 0.001 mol/L Y(III), 0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC in toluene

The initial concentration of hydrogen peroxide in these solutions is 1.2%, carbonate salts - 0.6 mol/L. Within 2 hours leaching, the aqueous phase was separated and sent for extraction with a mixture of 0.01 mol/L 2,3DHN + 0.015 mol/L MTOAC in toluene, the organic and aqueous ratio O:A = 1:1 and a contact time of 10 min, The re-extraction of yttrium from the organic phase was carried out using a solution of 0.5 mol/L HNO_3 at O:A = 5:1, the extraction and re-extraction system were separated by centrifugation at 3000 rpm for 5 min. The content of stable yttrium was measured by the spectrophotometric method, (Eq. 6.8).



Figure 6.2 shows the % Y leaching after alkaline carbonate roasting, five leaching agents used for Y(III) leaching; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (ratio 3:2), $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (1 ml), $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (1 ml), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (1 ml), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. All leaching agents have a considerable Y(III) leachability, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (1 ml) has the highest Y(III) leachability (94%), while $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (ratio 3:2) has lowest Y(III) leachability (64%). After leaching

process, the aqueous phase conducted with organic phase (0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC).

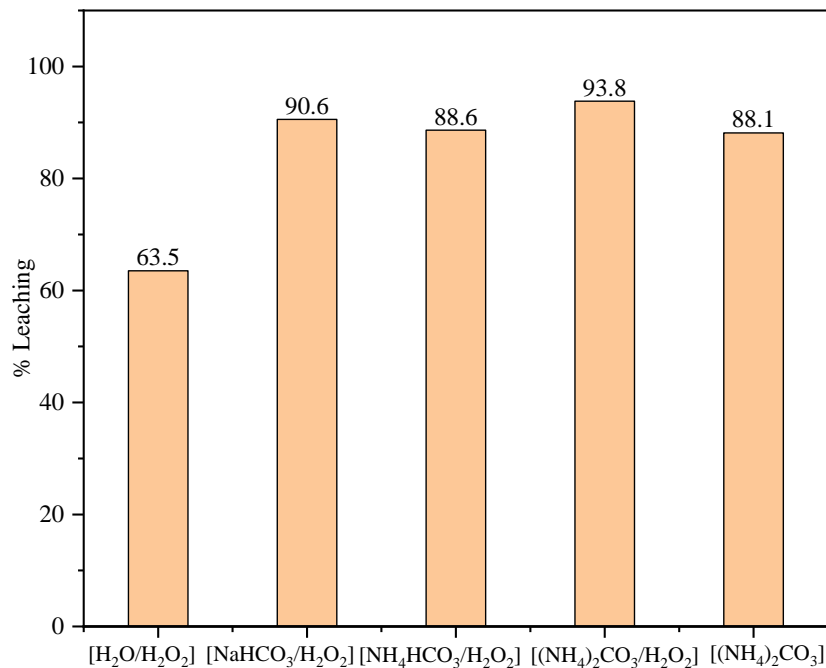


Figure 6.2: Yttrium leaching after alkaline carbonate roasting (Na₂CO₃/K₂CO₃)

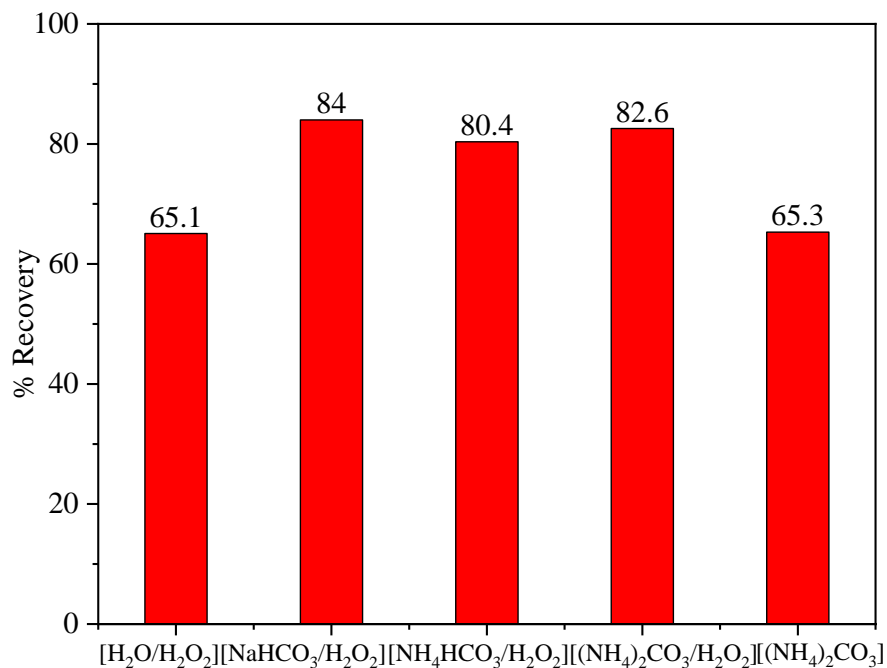


Figure 6.3: Total yttrium recovery after alkaline carbonate roasting, leaching and extraction (0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC)

All five leaching media have high D_Y , the total Y(III) recovery depicted into Figure 6.3, the data obtained is a promising data to apply our method to separate ⁹⁰Y from real soil samples.

6.3 Yttrium recovery from soil and ^{90}Y determination

On the territory of the Leningrad Region, a soil sample weighing 500 g was collected from a forest belt. It was homogenized, sieved (particle size 1.2-0.09 mm), and spiked with a radioactive label that contained a pair of $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ radionuclides in radioactive equilibrium (the specific activity of the soil was about 1.0 ± 0.02 Bq/g). A soil sample spiked with $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ was dried in an oven at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for several days.

Three systems were studied for yttrium recovery and determination from soil:

6.3.1 Yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction (1st system)

A mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ was added to 2 g soil, a carrier stable yttrium and strontium nitrates in the molar ratio $\text{Y(III)}:\text{Sr(II)} = 10:1$ were added to the sample. This prepared mixture was roasted one hour at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, and 5 hr at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, since Sr losses or the transformation of leachable Sr compounds into refractory ones can occur at higher temperatures[6]. After roasted sample cooled to room temperature, the sample was transferred to 50 ml a polypropylene tube and of leaching solution (water) was added. The sample was contacted for 2 hr, then the solid liquid system was centrifuged, the liquid which contains yttrium introduced to extraction process. Extraction of yttrium from it was carried out after pH adjustment with a mixture of 0.01 mol/L 2,3DHN/0.015 mol/L MTOAC in toluene, at O:A = 1:1 and a contact time of 10 min. The re-extraction of yttrium from the organic phase was carried out using a solution of 0.5 mol/L HNO_3 at O:A = 4:1, the extraction and re-extraction were separated by centrifugation. The yttrium was determined spectrophotometrically (stable Y(III)), and radiometrically (^{90}Y), see general scheme for 1st system Figure 6.4. Based on the measurement results, the percentage of extraction of yttrium-90 from the soil was calculated. Table 6.1 depicts yttrium recovery from soil after alkaline roasting followed by water leaching and solvent extraction using 2,3DHN/MTOAC in toluene, the percent of yttrium recovery reached 58.7%

spectrophotometrically and 49% LSC and 55% plastic scintillator. In addition, several trials were used to increase yttrium leachability, H_2O_2 and citric acid were used during leaching process, Organic acids have ability to chelate the metal ions and thereby facilitate their leaching from soils. Citric acid forms mononuclear, binuclear, or polynuclear and bi-, tri-, and multidentate complexes, depending upon the type of metal ion being chelated. Additionally, citric acid is a relatively safe and non-toxic substance.

H_2O_2 has no impact on yttrium leachability, however citric acid increased yttrium leaching but the final % recovery of yttrium decreased after extraction (59.5%) Eq. 6.6, see Table 6.2.

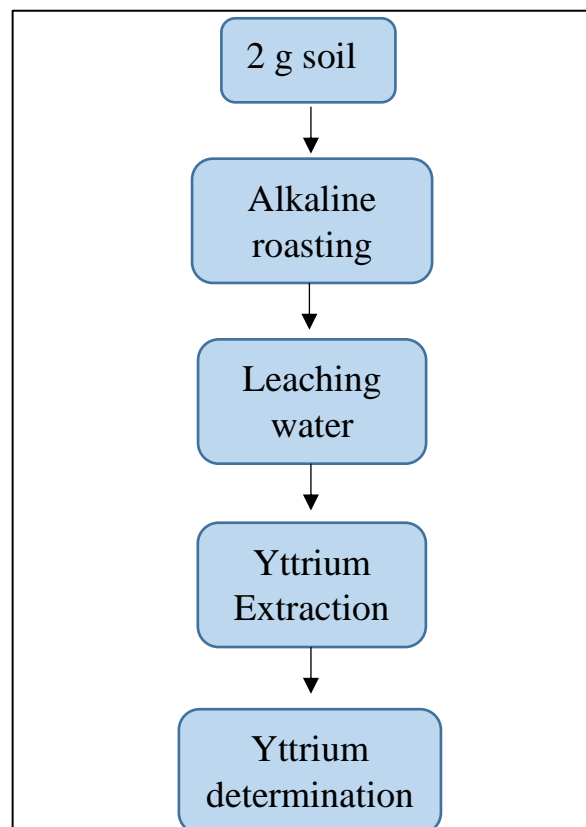


Figure 6.4: general scheme of yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction

Table 6.1: Recovery of ^{90}Y and stable yttrium from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction

Measurement method	Initial yttrium concentration mg/L or Bq/g	Determined yttrium	% Recovery
Spectrophotometric	39.7 \pm 0.8 mg/L	23.3 \pm 0.4 mg/L	58.7
Radiometric (LSC)	1.0 \pm 0.02 Bq/g	0.49 \pm 0.02 Bq/g	49
Radiometric (Plastic scintillator)	1.0 \pm 0.02 Bq/g	0.55 \pm 0.03 Bq/g	55

Table 6.2: the effect of H_2O_2 and citric acid on yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction

Leaching agents	Initial yttrium concentration	Leached yttrium	% Leaching	Extracted yttrium	% Recovery
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	19.5 \pm 0.23 mg/L	11.7 \pm 0.18 mg/L	60	10.4 \pm 0.23 mg/L	53.5
$\text{H}_2\text{O}/0.3$ mol/L citric acid	19.5 \pm 0.23 mg/L	13.8 \pm 0.11 mg/L	70.7	11.6 \pm 0.33 mg/L	59.5

6.3.1.1 The effect of alkaline roasting mixture $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ratio on yttrium leaching from soil

The recovery of yttrium from soil is depicted in Figure 6.5 as a function of the $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ratio; the ratio of yttrium to the alkaline carbonate mixture was kept at 1:20. the % Na_2CO_3 slightly affected yttrium recovery, with the ratio 7:13 having the maximum yttrium recovery at 60%. The lowest yttrium recovery 47.2% is observed at a ratio of 18:2 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, where the yttrium solubility kinetics for K_2CO_3 are higher than those for Na_2CO_3 .

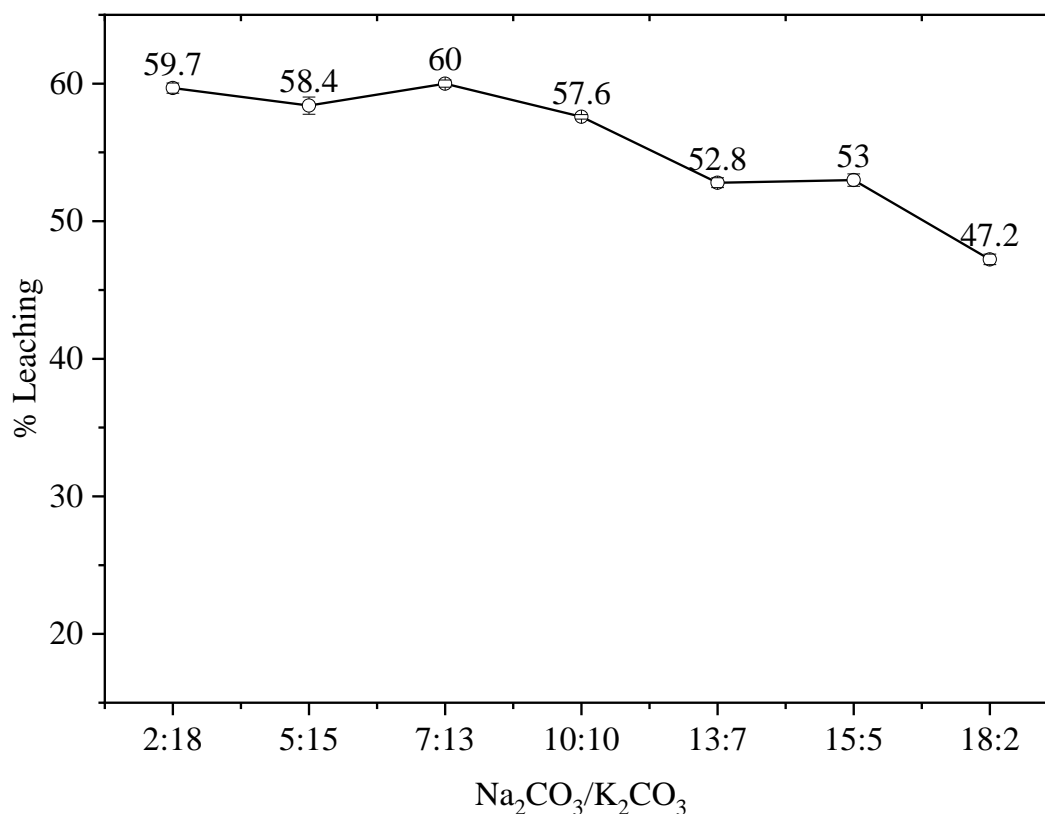


Figure 6.5: Yttrium leaching from soil as a function of roasting mixture Na₂CO₃/K₂CO₃ ratio; H₂O leaching

6.3.2 Yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction (2nd system)

Like the first system, a carrier stable yttrium and strontium nitrate in the molar ratio Y(III):Sr(II) = 10:1 was added to 2 g of soil after adding Na₂CO₃/K₂CO₃ (1:1). This prepared mixture was then roasted for one hour at 300 °C and for five hours at 550 °C. The sample was transferred to a 50 ml polypropylene tube and leaching alkaline carbonate solutions (1 mol/L (NH₄)₂CO₃) was added when the roasted sample had cooled to room temperature. After two hours of contact with the sample, the solid liquid system was centrifuged, and the yttrium-containing liquid was introduced to the extraction process. After adjusting the pH, yttrium was extracted from it using a solution of 0.01 mol/L 2.3DHN and 0.015 mol/L MTOAC in toluene with an O:A ratio of 1:1 and a contact period of 10 min. Using a solution of 0.5 mol/L HNO₃ at an O:A ratio of 4:1, yttrium was re-extracted from the organic phase. The extraction and re-extraction were then separated by

centrifugation. Radiometrically and spectrophotometrically were used to determine Y(III) and ^{90}Y , see Figure 6.6. One of the possible transformations during the roasting process is metal oxide formation, (Eq. 4.2). $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ was used to prevent the formation of metals and yttrium hydroxide; (Eq. 4.4 and 4.5). the data obtained from alkaline roasting alkaline leaching presented in Table 6.3, the percentage of yttrium recovery was 69.7% spectrophotometrically, and it was 46% and 36% for LSC and plastic scintillator. The decrease in yttrium recovery using alkaline leaching after alkaline roasting might be due to the high ionic strength of the produced leaching solution, therefore we reduced the amount of alkaline carbonate at roasting process. A ratio 1:1:1 (Y: Na_2CO_3 : K_2CO_3) was studied. 1 mol/L NH_4HCO_3 , NaHCO_3 and K_2CO_3 were mixed with 0.3 mol/L citric acid in leaching stage.

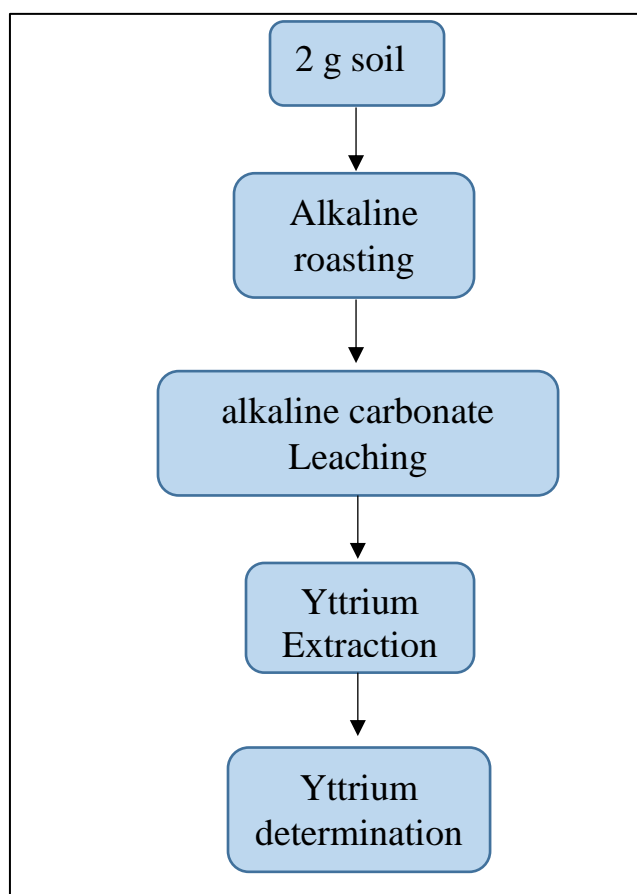


Figure 6.6: general scheme of yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction

Citric acid combination with alkaline carbonate were examined as a leaching agent to enhance yttrium recovery from soil, citric acid has been shown to be effective in increasing the recovery of yttrium from soil. The acid works by chelating the yttrium, which increases its solubility and allows it to be more easily extracted from the soil. This can result in higher yields of yttrium, Table 6.4 depicts the effect of citric acid on yttrium recovery from soil, the mixture of K_2CO_3 /citric has highest ^{90}Y recovery 67% (LSC), 65% (plastic counter) and Y(III) 68.3%.

Table 6.3: Recovery of ^{90}Y and stable yttrium from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction

Measurement method	Initial yttrium concentration or Bq/g	Determined yttrium	% Recovery
Spectrophotometric	19.5 \pm 0.23 mg/L	13.6 \pm 0.4 mg/L	69.7
Radiometric (LSC)	1.0 \pm 0.02 Bq/g	0.46 \pm 0.02 Bq/g	46
Radiometric (Plastic scintillator)	1.0 \pm 0.02 Bq/g	0.36 \pm 0.03 Bq/g	36

Table 6.4: The effect of citric acid on yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction

Leaching condition	Spectrophotometric		Radiometric (plastic scintillator)		Radiometric (LSC)	
	Y(III) mg/L	% Recovery	Sample Bq/g	% Recovery	Sample Bq/g	% Recovery
	Initial 19.5 \pm 0.2		Initial 1.0 \pm 0.02		Initial 1.0 \pm 0.02	
1 mol/L NH_4HCO_3 / 0.3 mol/L citric acid	13.80 \pm 0.32	70.7	0.53 \pm 0.02	53	0.56 \pm 0.03	56
1 mol/L $NaHCO_3$ / 0.3 mol/L citric acid	13.03 \pm 0.24	66.8	0.51 \pm 0.03	51	0.57 \pm 0.04	57
1 mol/L K_2CO_3 / 0.3 mol/L citric acid	13.33 \pm 0.23	68.3	0.65 \pm 0.04	65	0.67 \pm 0.04	67

6.3.3 Yttrium recovery from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction (3rd system)

In this system; a carrier stable yttrium and strontium nitrates in the molar ratio Y(III):Sr(II) = 10:1 were added to 2 g sample, This prepared mixture was roasted one hour at 300 °C, and 5 hr at 550°C , After roasted sample cooled to room temperature, the sample was transferred to 50 ml a polypropylene tube and leaching carbonate solution was added. The sample was contacted for 2 hr, then the solid liquid system was centrifuged, the liquid which contains yttrium introduced to extraction process. A solution of 0.01 mol/L 2.3DHN and 0.015 mol/L MTOAC in toluene with an O:A ratio of 1:1 and a contact time of 10 min was used to extract yttrium after adjusted the pH. Yttrium was re-extracted from the organic phase using a 0.5 mol/L HNO₃ solution with a 4:1 O:A ratio. Centrifugation was then used to separate phases in extraction and re-extraction, see general scheme Figure 6.7.

Table 6.5 depicts the data yttrium recovery from soil after roasting, the data obtained showed a great variation between radiometric and spectrophotometric methods, this might be due to the nature of the sample itself, where radioactive yttrium is more bonded to soil particle than carrier added after samples prepared. Although using citric acid as a leaching agent enhanced yttrium leachability ,70.3% was leached, but yttrium citrate has no ability to be extracted, Eq 6.4. Therefore, a mixture of alkaline carbonate and citric acid enhances yttrium recovery.

Table 6.6 shows yttrium recovery from soil using leaching mixtures of citric acid and different alkaline carbonate, the data obtained for yttrium recovery using 1 mol/L K₂CO₃/0.3 mol/L citric acid has highest ⁹⁰Y recovery 62% (LSC), 61% (plastic counter) and Y(III) 65%.

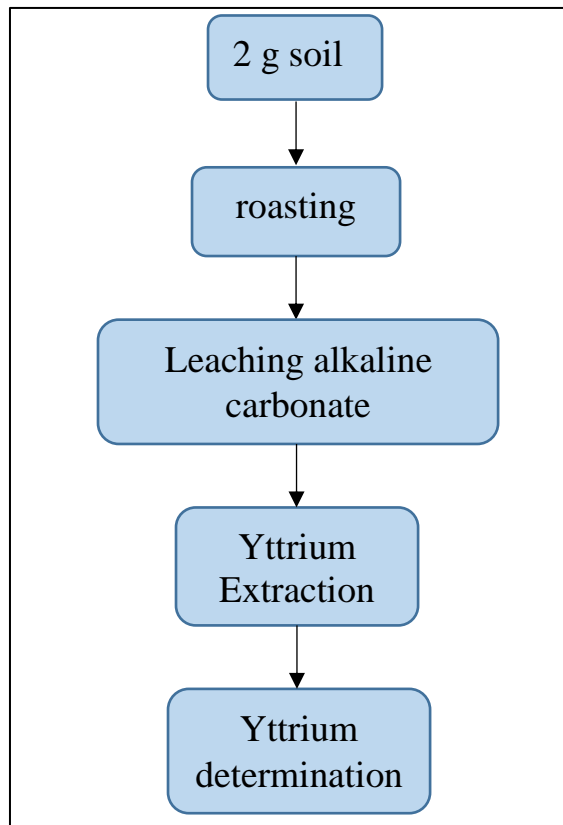


Figure 6.7: general scheme of yttrium recovery from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction

Table 6.5: Recovery of ^{90}Y and stable yttrium from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction

Leaching condition	Spectrophotometric				Radiometric(plastic scintillator)	
	Y(III) mg/L	% Leaching	Y(III) mg/L	% Recovery	Sample Bq/g	% Recovery
	Initial 39.7 \pm 0.8		Re-extracted		Initial 1.0 \pm 0.02	
1 mol/L Na_2CO_3	24.2 \pm 0.5	61	24.8 \pm 0.6	62.5	0.43 \pm 0.02	43
1 mol/L K_2CO_3	26.6 \pm 0.8	67	25.3 \pm 1.3	63.7	0.34 \pm 0.01	34
1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	25.7 \pm 0.2	64.7	23.6 \pm 0.6	59.4	0.27 \pm 0.01	27
0.3 mol/L citric acid	27.9 \pm 1.2	70.3	8.4 \pm 0.2	21.2	0.26 \pm 0.02	26

Table 6.6: Recovery of yttrium from soil after roasting, using leaching mixtures (citric acid and different alkaline carbonate) and solvent extraction

Leaching condition	Spectrophotometric		Radiometric (Plastic scintillator)		Radiometric(LSC)	
	Y(III) mg/L	% Recovery	Sample, Bq/g	% Recovery	Sample Bq/g	% Recovery
	Initial 19.5 ±0.2		Initial 1.0 ±0.02		Initial 1.0 ±0.02	
1 mol/L NH ₄ HCO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	13.2 ±0.3	67.7	0.54 ±0.02	54	0.55 ±0.026	55
1 mol/L NaHCO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	13.6 ±0.3	69.7	0.51 ±0.37	51	0.56 ±0.013	56
1 mol/L K ₂ CO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	12.7 ±0.3	65.1	0.61 ±0.18	61	0.62 ±0.025	62

6.4 Conclusion chapter 6

In this chapter, we examined our green method for direct fast determination of ⁹⁰Sr by its daughter ⁹⁰Y as they were in secular equilibrium (Eq. 6.9);

$$A_{90\text{Sr}} = A_{90\text{Y}} \quad (6.9)$$

where $A_{90\text{Sr}}$ and $A_{90\text{Y}}$ are activities of ⁹⁰Sr and ⁹⁰Y, respectively.

⁹⁰Y was successfully leached and extracted from a sand sample; the sand sample was homogenized, washed, and dried; the Na₂CO₃/ K₂CO₃ alkaline carbonate roasting and stable yttrium and strontium were added before pretreatment roasting at 550 °c (6 hr). Five leaching agents—H₂O/H₂O₂, NaHCO₃/H₂O₂, NH₄HCO₃/H₂O₂, (NH₄)₂CO₃/H₂O₂ and (NH₄)₂CO₃—were tested (2 hr leaching). The aqueous phase was separated and sent for extraction with a mixture of 0.01 mol/L 2.3DHN and 0.015 mol/L MTOAC in toluene, the organic and aqueous ratio O:A = 1:1, and a contact time of 10 min, The organic phase (yttrium-loaded) was re-extracted with 0.5 mol/L HNO₃ at A = 4:1. All leaching agents have a significant Y(III) leachability; NH₄(CO₃)₃/H₂O₂ (1 ml) has the highest Y(III) leachability (94%), while H₂O/H₂O₂ (ratio 3:2) has the lowest Y(III) leachability (64%). All five leaching media have high D_Y after the leaching process; the total Y(III) recovery from the aqueous system, NaHCO₃/H₂O₂, NH₄HCO₃/H₂O₂, and NH₄(CO₃)₃/H₂O₂ was 84%, 80.4%, and 82.6%, respectively. The application of our method for ⁹⁰Y recovery

from a soil sample was conducted. The soil sample collected from the Leningrad Region, It was homogenized, sieved (particle size 1.2-0.09 mm), and spiked with a radioactive label that contained a pair of $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ radionuclides in radioactive equilibrium (the specific activity of the soil was about 1.0 ± 0.02 Bq/g).

Three system for yttrium recovery from soil were studied:

(1st system) Yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction using 2,3DHN/MTOAC in toluene, the percentage of yttrium recovery achieved 58.7% spectrophotometrically, 49% LSC, and 55% plastic scintillator. H_2O_2 and citric acid were used during the leaching process, as organic acids have the capabilities to chelate the metal ions to enhance their leaching from soils. Citric acid enhanced yttrium leaching, but H_2O_2 had no effect on yttrium leachability. However, the percentage of yttrium recovered after extraction decreased (59.5%).

(2nd system) Yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction using 2,3DHN/MTOAC in toluene, the percentage of yttrium recovery was 69.7% spectrophotometrically, and it was 46% and 36% for LSC and plastic scintillator, the determined activities were 0.51 Bq/g (LSC) and 0.48 Bq/g (plastic scintillator). A ratio 1:1:1 (soil: Na_2CO_3 : K_2CO_3) was studied. 1 mol/L NH_4HCO_3 , NaHCO_3 and K_2CO_3 were mixed with 0.3 mol/L citric acid in leaching stage to enhance yttrium leachability. The mixture of K_2CO_3 /citric has highest ^{90}Y recovery 67% (LSC), 65% (plastic counter) and Y(III) 68.3%. the total activities determined were 0.98 Bq/g by LSC and 0.95 Bq/g by plastic scintillator, see Table 6.7.

(3rd system) Yttrium recovery from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction using 2,3DHN/MTOAC in toluene, the data obtained showed significant variations between radiometric and spectrophotometric techniques. Citric acid was used to improve yttrium leachability; 70.3 % was leached. However, yttrium citrate cannot be extracted (21.2% recovered); therefor, a solution of alkaline carbonate and citric acid improves yttrium recovery. The maximum ^{90}Y recovery was obtained using 1 mol/L K_2CO_3 /0.3 mol/L citric acid, 62% with total activity 0.95 Bq/g by LSC, and 61% with total

activity 0.94 Bq/g by plastic counter, the results indicate that in order to entirely separate stable and radioactive yttrium from the soil, potassium carbonate must be used either during the roasting or during the leaching of yttrium. In this case, the error in determining ^{90}Sr in the soil from its daughter ^{90}Y does not exceed 5%, see Table 6.7.

Table 6.7: Determination of ^{90}Sr by its daughter ^{90}Y in soil after roasting (1 hour at 300 °C, and 5 hr at 550°C), leaching using different alkaline carbonate and followed by selective synergistic extraction using 2,3DHN/MTOAC in toluene

Leaching mixtures	Roasting condition	Radiometric (Plastic scintillator)		Radiometric (LSC)	
		determined Bq/g	Error (abs. %)	determined Bq/g	Error (abs. %)
1st System					
H ₂ O	(Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	0.94	-6	084	-16
2nd System					
1 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃	(Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	0.52	-48	0.66	-34
1 mol/L NH ₄ HCO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	(Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	0.75	-25	0.79	-21
1 mol/L NaHCO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	(Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	0.76	-24	0.85	-15
1 mol/L K ₂ CO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	(Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	0.95	-5	0.98	-2
3rd System					
1 mol/L NH ₄ HCO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	--	0.83	-17	0.81	-19
1 mol/L NaHCO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	--	0.73	-27	0.80	-20
1 mol/L K ₂ CO ₃ / 0.3 mol/L citric acid	--	0.94	-6	0.95	-5

Note: initial concentration of ^{90}Sr and ^{90}Y in the sample is 1.0 ± 0.02 Bq/g

The results indicate that, the total yttrium recovery from a soil sample is less than from sand. This may be because of the high concentration of mineral acid salts in soil, which cross into the aqueous phase during leaching and prevent the complete extraction of yttrium, as well as the possibility of mechanical yttrium retention by micro-dispersed particles.

Final conclusions

One of the main targets in this work is to determine ^{90}Sr by its daughter ^{90}Y in alkaline carbonate media as an alternative fast green method. To achieve this goal, the following tasks have to be carried out:

1. It was validated that the capability of yttrium-90 recovery from soil using alkali metal and ammonium carbonate leaching solutions, followed by yttrium-90 separation from strontium-90 and stable soil components.
2. The yttrium solubility and solubility kinetics were determined in alkali metal (Na, K) and ammonium carbonate solution, the solubility of 1 mol/L Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ were 1.7, 0.9, 2.8 g/L and their kinetics were 0.213, 0.262, 0.243 g/L.s.m².
3. The yttrium extraction by 8HQ, 2,3DHN and MTOAC from carbonate media was assessed, the $\lg D_Y$ of 8HQ was 2.60, 2.03 in 2-nitrotoluene and BuAc diluents at pH \geq 13, the 8HQ $Sf_{Y/Sr}$ reached 32.8 in 2-nitrotoluene. The D_Y of 2,3DHN was 3.2 in BuAc at pH 13.5. the D_Y of 0.2 mol/L MTOAC reached 5.09, 1.43 in toluene and BuAc at pH 13.
4. Yttrium was extracted and separated from carbonate medium using synergistic mixtures of 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/MTOAC, the $\lg SF_{Y/Sr}$ by 2,3DHN/MTOAC reached 5,5 in BuAc and toluene. The $\lg SF_{Y/Sr}$ of 8HQ/MTOAC in toluene and BuAc was 2.96 and 1.67, respectively. MTOAC improved the solubility of Y-L complexes in the organic phase by enhancing the hydrophobicity of the new M-L complex while resisting ligand aqueous solubility, leading to the conclusion that synergized 2,3DHN and 8HQ had high yttrium selectivity over strontium. The 2,3DHN/MTOAC extraction system has a stable D_Y and good potential for extractant recycling (four cycles).
5. The crystal structure of Y-2,3DHN was studied by XRD, the patterns of Y-2,3DHN appeared like a sandwich-like structure. Y-2,3DHN and Y-8HQ extracted species were investigated using ESI-MS(-). 8HQ detected at m/z (144.04) and Y-8HQ species at;

m/z(-)	212.04	$[\text{Y}(\text{8HQ})_3(\text{BuAc})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]^{4-}$,	m/z(-)	279.917
--------	--------	--	--------	---------

$[Y(8HQ)_5(BuAc)_2(H_2O)CO_3]^4+$, m/z(-) 222.04 $[Y(8HQ)_5(H_2O)CO_3]^4+$, m/z(-) 418
 $[Y(8HQ)_5(BuAc)_3(H_2O)_2CO_3]^3-$. The $[2,3DHN]^-$ detected at m/z(-) 159.044 and Y-
 2,3DHN species at; m/z(-) 195.02 $[YL_2(OH)_2(H_2O)_8]^3-$, m/z(-) 268.8962
 $[YL_2(CO_3)(H_2O)_4]^2-$, m/z(-) 336.93 $[YL_2(BuAc)_2(CO_3)_2(H_2O)_{14}]^3-$, m/z(-) 365.06
 $[YL_3(CO_3)(H_2O)_6]^2-$, m/z(-) 492.7955 $[YL_2(BuAc)_4(CO_3)(H_2O)_3]^2-$.

6. Yttrium was successfully leached and separated from sand, the percentages of total Y(III) recovery from the leaching system $NaHCO_3/H_2O_2$, NH_4HCO_3/H_2O_2 , and $NH_4(CO_3)_3/H_2O_2$ are 84%, 80.4%, and 82.6%, respectively.
7. ^{90}Sr was accurately determined by its daughter ^{90}Y from soil samples after alkaline roasting mixture 1:1:1 (soil: $Na_2CO_3:K_2CO_3$), leaching mixture 1 mol/L $K_2CO_3/0.3$ mol/L citric acid, and extraction from with 2,3DHN+MTOAC in toluene, allows to determine the ^{90}Sr content in soil with an error less than 5%.

LIST OF FIGURES

Figure 2.1 ^{90}Sr decay scheme.....	13
Figure 2.2: General scheme for the separation process of radionuclides in environmental samples.....	16
Figure 2.3: Purification scheme of ^{90}Sr by the fuming HNO_3 co-precipitation method...	20
Figure 2.4: Figure: our new scheme of ^{90}Sr determination by its daughter ^{90}Y	29
Figure 3.1: Chemical structure of Arsenazo III	33
Figure 3.2: λ Maximum of Y-AZ III and standard curve spectrum	35
Figure 3.3: standard curve of Y(III) and its linear fitting	35
Figure 4.1: Y(III) carbonate adsorption in presence of Al_2O_3 and SiO_2 (silica gel)	44
Figure 4.2: Y(III) solubility rate in different alkaline media at 120 min 0.03 g Y_2O_3 disk	44
Figure 5.1: Effect of pH of aqueous phase on yttrium extraction by 8HQ.....	49
Figure 5.2: The extraction isotherm of Y(III) by 8HQ in 2-nitrotoluene and BuAc.....	49
Figure 5.3: The D_Y and D_{Sr} using 0.001 mol/L 8HQ (BuAc and 2-nitrotoluene), 0.5 mol/L K_2CO_3 (Y(III)~ $4 \cdot 10^{-5}$ Sr(III)~ $1 \cdot 10^{-6}$).....	50
Figure 5.4: $S_{f_{Y/\text{Sr}}}$ using 0.001 mol/L 8HQ (BuAc and 2-nitrotoluene), 0.5 mol/L K_2CO_3 (Y(III)~ $4 \cdot 10^{-5}$ Sr(III)~ $1 \cdot 10^{-6}$).....	51
Figure 5.5: spectrum of 8HQ in organic (A), and aqueous carbonate (B) phases after extraction.....	52
Figure 5.6: Negative ion mass spectra ESI-MS(-) of (A) 8HQ and (B) Y-8HQ.....	53
Figure 5.7: D_Y using 2,3DHN, 4TBDHB, 1,2DHB and 1,1'bi-2-naphthol in BuAc, 0.001 mol/L Y(III) 0.01 mol/L ligands.....	55
Figure 5.8: spectrum of 2,3DHN; (A) in BuAc (B) in aqueous carbonate after extraction	57
Figure 5.9: XRD patterns of Y-2,3DHN.....	57
Figure 5.10: Negative ion mass spectra ESI-MS(-) of A) 2,3-DHN B) Y-2,3DHN	58
Figure 5.11: D_Y as a function of MTOAC in toluene and BuAc; 0.001 mol/L Y(III)	59

Figure 5.12: The function of pH on yttrium extraction in diluents BuAc (A) and toluene (B); 0.001 mol/L Y(III), 0.01 mol/L L (L: 2,3DHN, 1,2DHB, 8HQ and 4TBDHB)/0.015 mol/L MTOAC.....	62
Figure 5.13: % of 2,3DHN into aqueous phase after Y(III) extraction in absences and presence of MTOAC using BuAc diluent.....	63
Figure 5.14: D_Y using 2,3DHN/MTOAC in toluene and BuAc diluents: 0.001 mol/L Y(III) 0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC.....	63
Figure 5.15: UV spectrum of 2,3DHN/MTOAC in BuAc(A) aqueous phase (B)	64
Figure 5.16: UV spectrum of 8HQ/MTOAC in BuAc(A) aqueous phase (B)	65
Figure 5.17: the molar ratio of (A) 2,3DHN/MTOAC and (B) 8HQ/MTOAC; 0.005 mol/L in toluene, 0.001 mol/L yttrium	67
Figure 5.18: Y(III) extraction isotherm using $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L Y(III) and 0.01 mol/L 2,3DHN/0.015 mol/L MTOAC in toluene and BuAc	68
Figure 5.19: stripping ratio of Y(III) with different organic and mineral acids, from loaded organic phase 0.01 mol/L 2,3DHN, 0.015 mol/L MTOAC	68
Figure 5.20: 2,3DHN/MTOAC extractant regeneration experiment of Y(III) in carbonate medium.....	69
Figure 5.21: the effect of contact time on extraction system.....	70
Figure 5.22: $\lg SF_{Y/Sr}$ of 2,3DHN/MTOAC and 8HQ/MTOAC: $4 \cdot 10^{-6}$ mol/L Y(III), $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L Sr(III) and $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L [L] and $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L MTOAC in BuAc and toluene	71
Figure 5.23: yttrium extraction as a function of Al(III), Pb(II), Zn(II) and Si(IV)	72
Figure 5.24: ATR-IR of extraction systems; (A) with 2,3DHN and (B) 8HQ	73
Figure 5.25: Graphical chart of yttrium extraction and separation from carbonate by a new mixture of quaternary ammonium carbonate and chelating ligands	75
Figure 6.1: Effect of organic acids on D_Y ; 0.001 mol/L Y(III), 0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC in toluene	78
Figure 6.2: Yttrium leaching after alkaline carbonate roasting (Na_2CO_3/K_2CO_3)	79

Figure 6.3: Total yttrium recovery after alkaline carbonate roasting, leaching and extraction (0.01 mol/L 2,3DHN and 0.015 mol/L MTOAC)	79
Figure 6.4: general scheme of yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction.....	81
Figure 6.5: Yttrium leaching from soil as a function of roasting mixture $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ratio; H_2O leaching.....	83
Figure 6.6: general scheme of yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction	84
Figure 6.7: general scheme of yttrium recovery from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction.....	87

LIST OF TABLES

Table 2.1: Solubilities of Ca, Sr, Ba and Pb in nitric acid (mg/L) at 25°C.....	20
Table 3.1: chemical structure of examined chelating agents	31
Table 4.1: Solubility of Y(III) g/L in carbonate media.....	38
Table 4.2: melting points of a selected alkaline salts	39
Table 4.3: Na ₂ CO ₃ roasting 1 hr at 900 °C	40
Table 4.4: NaOH/Na ₂ CO ₃ roasting 1 hr at 300 °C.....	40
Table 4.5: Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ roasting 1 hr at 600 °C	41
Table 4.6: Y(III) recovery at room temperature in presence of Al ₂ O ₃ and NaSiO ₃	41
Table 4.7: Y(III) recovery after Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ roasting at 600 °C 1:1 weight ratio in presence of Al ₂ O ₃ and NaSiO ₃	42
Table 4.8: Y(III) recovery after NaOH/Na ₂ CO ₃ roasting at 300 °C	42
Table 4.9: Y(III) recovery after Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ roasting at 600 °C in presence of Al ₂ O ₃ and SiO ₂ together	43
Table 4.10: Yttrium solubility and Kinetics studies by different alkaline agents	44
Table 5.1: physical properties of diluents used in this work	47
Table 5.2: D _Y by 0.02 mol/L 8HQ and 0.002 mol/L Y(III) from carbonate media	48
Table 5.3: Different ligands under investigation for yttrium extraction from carbonate media.....	61
Table 6.1: Recovery of ⁹⁰ Y and stable yttrium from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction.....	82
Table 6.2: the effect of H ₂ O ₂ and citric acid on yttrium recovery from soil after alkaline roasting, water leaching and solvent extraction.....	82
Table 6.3: Recovery of ⁹⁰ Y and stable yttrium from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction	85
Table 6.4: The effect of citric acid on yttrium recovery from soil after alkaline roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction	85

Table 6.5: Recovery of ^{90}Y and stable yttrium from soil after roasting, alkaline carbonate leaching and solvent extraction.....	87
Table 6.6: Recovery of yttrium from soil after roasting, using leaching mixtures (citric acid and different alkaline carbonate) and solvent extraction.....	88
Table 6.7: Determination of ^{90}Sr by its daughter ^{90}Y in soil after roasting (1 hour at 300 °C, and 5 hr at 550°C), leaching using different alkaline carbonate and followed by selective synergistic extraction using 2,3DHN/MTOAC in toluene	90

References

1. David Allan Atwood. Radionuclides in the Environment / ed. Atwood D.A. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2013. 544 p.
2. Handbook of Radioactivity Analysis 4th Edition Volume 2: Radioanalytical Applications / ed. Michael L'Annunziata.
3. Semenishchev V.S., Voronina A.V. Isotopes of Strontium: Properties and Applications. 2020. P. 25–42.
4. Tazoe H. et al. Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring // *Talanta*. 2016. Vol. 152. P. 219–227.
5. Rondahl S.H., Ramebäck H. Evaluation of different methods for measuring ^{89}Sr and ^{90}Sr : Measurement uncertainty for the different methods as a function of the activity ratio // *Appl. Radiat. Isot.* 2018. Vol. 140. P. 87–95.
6. Vajda N., Kim C.-K. Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology // *Appl. Radiat. Isot.* 2010. Vol. 68, № 12. P. 2306–2326.
7. Zhang Z. et al. Activity of ^{90}Sr in Fallout Particles Collected in the Difficult-to-Return Zone around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant // *Environ. Sci. & Technol.* 2019. Vol. 53, № 10. P. 5868–5876.
8. Yanagisawa K. et al. Online solid-phase extraction–inductively coupled plasma–quadrupole mass spectrometric quantification of ^{90}Sr using $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope dilution method // *Talanta*. 2022. Vol. 244. P. 123442.
9. Zhang Z. et al. Activity of ^{90}Sr in Fallout Particles Collected in the Difficult-to-Return Zone around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53, № 10. P. 5868–5876.
10. Tovedal A., Nygren U., Ramebäck H. Methodology for determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in radiological emergency: I. Scenario dependent evaluation of potentially interfering radionuclides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 282, № 2. P. 455–459.
11. John Emsley. The Periodic Table: Nature's Building Blocks. England, UK: Oxford University Press, 2011. P. 491–498.
12. Tickner B.J. et al. The use of yttrium in medical imaging and therapy: historical background and future perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Vol. 49, № 17. P. 6169–6185.

13. Nystrom A., Thoennesen M. Discovery of yttrium, zirconium, niobium, technetium, and ruthenium isotopes // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2012. Vol. 98, № 2. P. 95–119.
14. Chakravarty R., Dash A. Availability of Yttrium-90 from Strontium-90: A Nuclear Medicine Perspective // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2012. Vol. 27, № 10. P. 621–641.
15. Vajda N. et al. Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1992. Vol. 162, № 2. P. 307–323.
16. Amr M.A. et al. Ultra-trace determination of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{239}Pu , and ^{240}Pu by triple quadruple collision/reaction cell-ICP-MS/MS: Establishing a baseline for global fallout in Qatar soil and sediments // *J. Environ. Radioact.* 2016. Vol. 153. P. 73–87.
17. Sahoo S.K. et al. Strontium-90 activity concentration in soil samples from the exclusion zone of the Fukushima daiichi nuclear power plant // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 23925.
18. Michel H. et al. Soil and sediment sample analysis for the sequential determination of natural and anthropogenic radionuclides // *Talanta*. 2008. Vol. 74, № 5. P. 1527–1533.
19. Maxwell S.L., Culligan B.K., Shaw P.J. Rapid determination of radiostrontium in large soil samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295, № 2. P. 965–971.
20. Maxwell S.L. et al. Rapid method to determine $^{89/90}\text{Sr}$ in steel samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 314, № 1. P. 439–450.
21. Grahek Ž., Zečević N., Lulić S. Possibility of rapid determination of low-level ^{90}Sr activity by combination of extraction chromatography separation and Cherenkov counting // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 399, № 3. P. 237–247.
22. Dai X., Kramer-Tremblay S. Five-Column Chromatography Separation for Simultaneous Determination of Hard-to-Detect Radionuclides in Water and Swipe Samples // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86, № 11. P. 5441–5447.
23. Uesugi M. et al. Rapid method for determination of ^{90}Sr in seawater by liquid scintillation counting with an extractive scintillator // *Talanta*. 2018. Vol. 178. P. 339–347.
24. Froidevaux P., Geering J.-J., Valley J.-F. ^{90}Sr in deciduous teeth from 1950 to 2002: The Swiss experience // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 367, № 2–3. P. 596–605.
25. Koarai K. et al. ^{90}Sr in teeth of cattle abandoned in evacuation zone: Record of

- pollution from the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plant accident // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 24077.
26. Koarai K. et al. ^{90}Sr specific activity of teeth of abandoned cattle after the Fukushima accident – teeth as an indicator of environmental pollution // *J. Environ. Radioact.* 2018. Vol. 183. P. 1–6.
 27. Sadi B.B. et al. Emergency Radiobioassay Method for Determination of ^{90}Sr and ^{226}Ra in a Spot Urine Sample // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87, № 15. P. 7931–7937.
 28. Hawkins C.A. et al. Novel tandem column method for the rapid isolation of radiostrontium from human urine // *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 746. P. 114–122.
 29. Amano H. et al. Method for rapid screening analysis of Sr-90 in edible plant samples collected near Fukushima, Japan // *Appl. Radiat. Isot.* 2016. Vol. 112. P. 131–135.
 30. Fujimoto K. et al. Use of Otolith for Detecting Strontium-90 in Fish from the Harbor of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant // *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49, № 12. P. 7294–7301.
 31. Lopes I. et al. Quality control assurance of strontium-90 in foodstuffs by LSC // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. Vol. 93. P. 29–32.
 32. Miki S. et al. Concentrations of ^{90}Sr and ^{137}Cs / ^{90}Sr activity ratios in marine fishes after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident // *Fish. Oceanogr.* 2017. Vol. 26, № 2. P. 221–233.
 33. Guérin N. et al. An improved method for the rapid determination of ^{90}Sr in cow's milk // *J. Environ. Radioact.* 2017. Vol. 175–176. P. 115–119.
 34. Kabai E. et al. Fast method and ultra fast screening for determination of ^{90}Sr in milk and dairy products // *Sci. Total Environ.* 2011. Vol. 410–411. P. 235–240.
 35. Kabai E. et al. Combined method for the fast determination of pure beta emitting radioisotopes in food samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 311, № 2. P. 1401–1408.
 36. Chung K.H. et al. Rapid determination of radiostrontium in milk using automated radionuclides separator and liquid scintillation counter // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, № 1. P. 293–300.
 37. Herranz M. et al. Analysis of the use of the IAEA rapid method of ^{89}Sr and ^{90}Sr in milk for environmental monitoring // *J. Environ. Radioact.* 2017. Vol. 177. P. 48–57.
 38. Zhong N. et al. Analytical Methods for the Determination of ^{90}Sr and $^{239,240}\text{Pu}$ in Environmental Samples // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 6. P. 1912.

39. Bojanowski R., Knapinska-Skiba D. Determination of low-level ^{90}Sr in environmental materials: A novel approach to the classical method // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1990. Vol. 138, № 2. P. 207–218.
40. Chobola R. et al. Rapid determination of radiostrontium isotopes in samples of NPP origin // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. Vol. 267, № 2. P. 297–304.
41. Tayeb M., Dai X., Sdraulig S. Rapid and simultaneous determination of Strontium-89 and Strontium-90 in seawater // *J. Environ. Radioact.* 2016. Vol. 153. P. 214–221.
42. EML D. (EML is currently part of the D. “HASL-300 Method Sr-03-RC: Strontium-90 in Environmental Samples.” 1997. EML Procedures Manual, HASL-300, 28th Edition p.
43. Livens F. Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook // *J. Environ. Radioact.* 1990. Vol. 11, № 2. P. 201–202.
44. Macholz R. Measurements of radionuclides in food and the environment. A Guidebook (Technical Report Series No. 295). 169 Seiten, 18 Tab. International Atomic Energy Agency, Vienna 1989. Preis: 480,— ÖS // *Food / Nahrung.* 1990. Vol. 34, № 3. P. 301–301.
45. Južnič K., Fedina S. Radiochemical determination of ^{90}Sr and ^{86}Sr in soil // *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie.* 1986. Vol. 323, № 3. P. 261–263.
46. WILKEN R.-D., OIEHL R. Strontium-90 in Environmental Samples from Northern Germany before and after the Chernobyl Accident // *Radioact.* 1987. Vol. 41, № 4. P. 157–162.
47. Popov L. et al. Separation of strontium from calcium by the use of sodium hydroxide and its application for the determination of long-term background activity concentrations of ^{90}Sr in 100 km area around Kozloduy Nuclear Power Plant (Bulgaria) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 279, № 1. P. 49–64.
48. Satoh K. et al. Ion-Pair Solvent Extraction of EDTA Anions with Tetraalkylammonium Ions in Various Organic Solvents // *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* 2006. Vol. 137, № 11. P. 1375–1383.
49. Sheha R.R. et al. Removal of ethylenediaminetetraacetic acid and its cobalt complex by layered double hydroxide/titanium dioxide from aqueous solution // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, № 35. P. 16466–16472.
50. Borcharding J., Nies H. An improved method for the determination of ^{90}Sr in large samples of seawater // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1986. Vol. 98, № 1. P. 127–131.

51. Clark S.B. Separation and determination of radiostrontium in calcium carbonate matrices of biological origin // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1995. Vol. 194, № 2. P. 297–302.
52. Baratta E.J., Ferri E.S. Determination of strontium-90 in human bones by tributyl phosphate // *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39, № 7. P. 846–847.
53. Lapid J. et al. A rapid method for the determination of radiostrontium in river water // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1984. Vol. 86, № 5. P. 321–326.
54. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89, № 26. P. 7017–7036.
55. Kinard W.F., McDowell W.J. Crown ethers as size-selective synergists in solvent extraction systems: A new selectivity parameter // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981. Vol. 43, № 11. P. 2947–2953.
56. Sekine T., Shioda K., Hasegawa Y. Solvent extraction of lead(II) and strontium(II) as dibenzo-18-crown-6 complexes with picrate ion // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. Vol. 41, № 4. P. 571–573.
57. Blasius E., Klein W., Schön U. Separation of strontium from nuclear waste solutions by solvent extraction with crown ethers // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1985. Vol. 89, № 2. P. 389–398.
58. Kimura T. et al. SEPARATION OF STRONTIUM ION FROM A LARGE AMOUNT OF CALCIUM ION BY THE USE OF A MACROCYCLIC ETHER // *Chem. Lett.* 1977. Vol. 6, № 5. P. 563–564.
59. Tait D., Wiechen A. Use of liquid scintillation counting for fast determination of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in milk // *Sci. Total Environ.* 1993. Vol. 130–131. P. 447–457.
60. Vaney B. et al. Rapid trace determination of radiostrontium in milk and drinking water // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1989. Vol. 134, № 1. P. 87–95.
61. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. EXTRACTION OF STRONTIUM FROM NITRIC ACID SOLUTIONS USING DICYCLOHEXANO-18-CROWN-5 AND ITS DERIVATIVES // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1990. Vol. 8, № 4–5. P. 557–572.
62. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. SREX: A NEW PROCESS FOR THE EXTRACTION AND RECOVERY OF STRONTIUM FROM ACIDIC NUCLEAR WASTE STREAMS // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1991. Vol. 9, № 1. P. 1–25.
63. Kumar A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Extraction of Radiostrontium from Nitric Acid Medium Using Di-*t*-Butyl Cyclohexano 18Crown6 in an Aliphatic Alcohol Mixture Diluent // *Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1999. Vol. 85, № 3–4. P. 113–118.

64. Koprda V., Ščasár V. Extraction of radiostrontium from the mixture of radionuclides in milk using dicarbollide of cobalt // *J. Radioanal. Chem.* 1983. Vol. 77, № 1. P. 71–78.
65. Kyrš M., Selucký P. Rapid concentrating of radiostrontium from model fallout, drinking and technological water, using solvent extraction with cobalt dicarbollide and Slovafof 909 // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1993. Vol. 172, № 2. P. 213–221.
66. Makrlík E., Vaňura P., Selucký P. Solvent extraction of microamounts of cesium into nitrobenzene using ammonium and thallium dicarbollylcobaltates in the presence of 2,3-naphtho-15-crown-5 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 281, № 3. P. 547–551.
67. Li Y. et al. Investigation of intermolecular interactions of mixed extractants of quaternary phosphonium or ammonium chlorides and bis(2,4,4-ethylhexyl)phosphoric acid for metal separation // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 62. P. 56772–56779.
68. Blake C., Baes C., Brown K. Solvent Extraction with Alkyl Phosphoric Compounds // *Ind. Eng. Chem.* 1958. Vol. 50, № 12. P. 1763–1767.
69. Santhi P.B. et al. Liquid-liquid extraction of yttrium (III) with mixtures of organophosphorus extractants: theoretical analysis of extraction behaviour // *Hydrometallurgy.* 1991. Vol. 27, № 2. P. 169–177.
70. Tong H. et al. Synergistic extraction of Ce(IV) and Th(IV) with mixtures of Cyanex 923 and organophosphorus acids in sulfuric acid media // *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 118. P. 487–491.
71. Kumar B.N. et al. Synergistic Solvent Extraction of Neodymium(III) from Chloride Solutions using a Mixture of Triisooctylamine and bis(2,4,4-Trimethylpentyl) Monothiophosphinic Acid // *Sep. Sci. Technol.* 2014. Vol. 49, № 1. P. 130–136.
72. Liu Y., Lee M.S. Analysis of the Interaction between Organophosphorus Acid and Tertiary Amine Extractants in the Binary Mixtures by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016. Vol. 34, № 1. P. 74–85.
73. Gómez-Sánchez D.L. et al. Relative distribution enhancement: a new factor for the evaluation of synergistic solvent extraction // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021. Vol. 96, № 10. P. 2827–2836.
74. Dashti S. et al. Synergistic effects of Ionquest 801 and Cyanex 572 on the solvent extraction of rare earth elements (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, and Er) from a chloride medium // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 279. P. 119797.

75. Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1992. Vol. 161, № 2. P. 575–583.
76. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether // *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63, № 5. P. 522–525.
77. Lamb J.D. et al. Ion chromatographic separation for analysis of radiostrontium in nuclear reprocessing solutions of high ionic strength // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1989. Vol. 134, № 2. P. 317–331.
78. Lazare L., Crestey C., Bleistein C. Measurement of ^{90}Sr in primary coolant of pressurized water reactor // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 279, № 2. P. 633–638.
79. Fjeld R.A. et al. Measurement of radionuclides using ion chromatography and on-line radiation detection // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 263, № 3. P. 635–640.
80. Günther K., Lange S., Veit M. A rapid method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr by Cerenkov counting // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67, № 5. P. 781–785.
81. Taylor V.F., Evans R.D., Cornett R.J. Determination of ^{90}Sr in contaminated environmental samples by tuneable bandpass dynamic reaction cell ICP–MS // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 387, № 1. P. 343–350.
82. Feuerstein J. et al. Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS) // *J. Environ. Radioact.* 2008. Vol. 99, № 11. P. 1764–1769.
83. Sajeniouk A.D. Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 264, № 2. P. 337–342.
84. Paulo E. O. Lainetti, Vitor F. Garcia G.B. MOLTEN SALT OXIDATION AS A TECHNIQUE FOR DECOMMISSIONING - SELECTION OF LOW MELTING POINT SALT MIXTURES. 2013.
85. Segal M.G., Sellers R.M. Kinetics of metal oxide dissolution. Reductive dissolution of nickel ferrite by tris(picolinato)vanadium(II) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1982. Vol. 78, № 4. P. 1149.
86. Skopenko V. V., Kokozei V.N., Vasil'eva O.Y. Kinetics of dissolution of metal powders and metal oxides // *Theor. Exp. Chem.* 1995. Vol. 31, № 5. P. 230–243.

87. Antonel P.S. et al. The Kinetics of Dissolution Revisited // J. Chem. Educ. 2003. Vol. 80, № 9. P. 1042.
88. Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium. moscow, 1966.
89. de Vasconcellos M.E. et al. Enrichment of yttrium from rare earth concentrate by ammonium carbonate leaching and peroxide precipitation // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 418, № 1–2. P. 200–203.
90. Paulo E. O. Lainetti¹, Vitor F. Garcia¹ G.B. No Title // Molten salt oxidation as a technique for decommissioning - selection of low melting point salt mixtures. 2013. P. 24–29.
91. Smirnov I. et al. YTTRIUM-90 SEPARATION IN CARBONATE MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION // RAD Conference Proceedings. RAD Centre, 2021.
92. Tian M. et al. Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 111–112. P. 109–113.
93. Wu D., Zhang Q., Bao B. Solvent extraction of Pr and Nd (III) from chloride-acetate medium by 8-hydroxyquinoline with and without 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester as an added synergist in heptane diluent // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 88, № 1–4. P. 210–215.
94. Wu D., Zhang Q., Bao B. Synergistic Effects in Extraction and Separation of Praseodymium(III) and Neodymium(III) with 8-Hydroxyquinoline in the Presence of 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46, № 19. P. 6320–6325.
95. TIAN M., JIA Q., LIAO W. Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302 // J. Rare Earths. 2013. Vol. 31, № 6. P. 604–608.
96. Smirnov I. et al. Selective yttrium recovery from carbonate media with a new mixture of quaternary ammonium carbonate and different polyphenolic ligands // Book of Abstracts. RAD Centre, 2022.
97. Kuipa P.K., Hughes M.A. Diluent effect on the solvent extraction rate of copper // Sep. Sci. Technol. 2002. Vol. 37, № 5. P. 1135–1152.
98. Batchu N.K., Binnemans K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 177. P. 146–151.
99. Giernoth R. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 4th Ed. By Christian

- Reichardt and Thomas Welton. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 48. P. 11289–11289.
100. Agnes G.R., Horlick G. *Electrospray Mass Spectrometry as a Technique for Elemental Analysis: Preliminary Results* // *Appl. Spectrosc.* 1992. Vol. 46, № 3. P. 401–406.
 101. Moulin C. et al. *Speciation of Uranium by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Comparison with Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence* // *Appl. Spectrosc.* 2000. Vol. 54, № 6. P. 843–848.
 102. Collins R.N. et al. *Determination of Metal–EDTA Complexes in Soil Solution and Plant Xylem by Ion Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry* // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35, № 12. P. 2589–2593.
 103. Lamouroux C. et al. *Characterization of zirconium complexes of interest in spent nuclear fuel reprocessing by electrospray ionization mass spectrometry* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 14, № 19. P. 1869–1877.
 104. Groenewold G.S., Gaumet J.-J. *Characterization of Ce³⁺-tributyl phosphate coordination complexes produced by fused droplet electrospray ionization with a target capillary* // *J. Mass Spectrom.* 2011. Vol. 46, № 12. P. 1274–1281.
 105. Espinosa M.S., Servant R., Babay P.A. *Study of metal–ligand species by ESI-MS: The case of La, Nd and Th complexes with EDTA* // *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 151–157.
 106. McDonald L.W. et al. *Characterization of Actinides Complexed to Nuclear Fuel Constituents Using ESI-MS* // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88, № 5. P. 2614–2621.
 107. Martell A.E., Smith R.M. *Other Organic Ligands*. Boston, MA: Springer US, 1977.
 108. Paquet A. et al. *Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations* // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 277. P. 22–35.
 109. Mishra B.B., Devi N. *Solvent extraction and separation of europium (III) using a phosphonium ionic liquid and an organophosphorus extractant-A comparative study* // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 271. P. 389–396.
 110. Knight A.W., Chiarizia R., Soderholm L. *Extraction Selectivity of a Quaternary Alkylammonium Salt for Trivalent Actinides over Trivalent Lanthanides: Does Extractant Aggregation Play a Role?* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35, № 4. P. 266–279.
 111. *Supramolecular Interactions in the Outer Coordination Spheres of Extracted Metal*

Ions // Ion Exchange and Solvent Extraction. CRC Press, 2013. P. 69–100.

112. Ahmed Harb, Igor Balantsev, Maria Karavan I.S. Extraction of yttrium from carbonate media by mixtures of aromatic dihydroxy compounds with methyltrioctylammonium carbonate // *Radiochemistry*. 2023. Vol. 2.
113. Fleet M.E. Infrared spectra of carbonate apatites: ν_2 -Region bands // *Biomaterials*. 2009. Vol. 30, № 8. P. 1473–1481.
114. Cai G.-B. et al. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth // *CrystEngComm*. 2010. Vol. 12, № 1. P. 234–241.
115. Gao J. et al. The Influence of Metal Ion Binding on the IR Spectra of Nitrogen-Containing PAHs // *J. Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 120, № 40. P. 7800–7809.
116. Roithová J., Milko P. Naphthol Coupling Monitored by Infrared Spectroscopy in the Gas Phase // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 1. P. 281–288.
117. Soliman M.A., Rashad G.M., Mahmoud M.R. Development of the adsorption capability of MCM-41 particles synthesized at room temperature using 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for removal of Co(II) and Cr(VI) in binary systems // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. Vol. 144. P. 459–471.
118. Kajiya T., Aihara M., Hirata S. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column pre-concentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide glass // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2004. Vol. 59, № 4. P. 543–550.

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Харб Ахмед Хамди Али

**Определение стронция-90 по дочернему изотопу иттрий-90 в
карбонатно-щелочных средах**

Научная специальность 1.4.13. Радиохимия

Диссертация представлена на соискание ученой степени
кандидат химических наук

Перевод с английского

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Смирнов Игорь Валентинович

Санкт-Петербург
2023

Оглавление

Благодарности	113
ГЛАВА 1: Введение.....	114
1.1 Актуальность темы.....	114
1.2 Цель исследования.....	115
1.3 Задачи исследования	115
1.4 Научная новизна	115
1.5 Практическая значимость работы.....	116
1.6 Методология и метод исследования.....	116
1.7 Тезисы, подлежащие защите	116
1.8 Апробация работы и публикации	117
1.9 Структура диссертации	118
ГЛАВА 2: Литературный обзор	119
2.1 Стронций.....	119
2.2 Иттрий.....	120
2.2.1 Изотопы иттрия	121
2.2.2 Производство иттрия-90	122
2.3 Аналитическое определение ^{89}Sr и ^{90}Sr	122
2.3.1 Аналитические стратегии определения радиостронция ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$).....	122
2.3.2 Пробоподготовка Sr	123
2.3.2.1 Предварительная обработка пробы Sr	123
2.3.2.2 Химическое отделение Sr(II)	126
2.3.2.2.1 Селективное осаждение Sr(II)	126
2.3.2.2.2 Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ).....	128
2.3.2.2.2.1 Синергетическая жидкостная экстракция.....	131
2.3.2.2.2.3 Экстракционная хроматография (ЭХ).....	132
2.3.2.2.2.4 Ионный обмен/ионная хроматография.....	133
2.3.3 Определение ^{89}Sr и ^{90}Sr	135
2.4 Цель работы.....	137

ГЛАВА 3: Экспериментальная часть	139
3.1 Реагенты.....	139
3.1.1 Лиганды и растворители.....	139
3.1.2 Неорганические реагенты и растворы.....	139
3.1.3 Спектрофотометрическое определение иттрия с помощью Арсеназо-III	141
3.1.3.1 Очистка Арсеназо III	141
3.1.3.2 Методика определения иттрия с Арсеназо III.....	142
3.1.4 Аппаратура и анализ	144
3.2 Растворение оксида иттрия и кинетика растворения.....	145
3.3 Эксперименты по экстракции, реэкстракции и регенерации экстрагента	145
ГЛАВА 4: Растворимость оксида иттрия в карбонатных средах	147
4.1 Исследование растворимости Y (III) в карбонатных средах	147
4.2 Растворимость Y(III) в карбонатной среде после щелочного спекания ..	147
4.2.1 Извлечение Y(III) после спекания с NaOH в течение 1 часа при 350 °C	149
4.2.2 Извлечение Y(III) после спекания с Na ₂ CO ₃ в течение 1 часа при 900 °C.....	149
4.2.3 Извлечение Y(III) после спекания с NaOH/Na ₂ CO ₃ в течение 1 часа при 300 °C.....	149
4.2.4 Извлечение Y(III) после спекания с Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ в течение 1 часа при 600 °C	150
4.2.5 Выщелачивание оксида иттрия карбонатными растворами при комнатной температуре	150
4.2.6 Извлечение Y(III) из щелочных сред после спекания в присутствии Al ₂ O ₃ и NaSiO ₃	151
4.2.6.1 Извлечение Y(III) после спекания с Na ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ при 600 °C.....	151
4.2.6.2 Извлечение Y(III) после спекания с NaOH/ Na ₂ CO ₃ при 300 °C.....	152
4.2.6.3 Извлечение Y(III) при совместном присутствии Al ₂ O ₃ и NaSiO ₃ после спекания с Na ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ при 600 °C	152
4.2.7 Исследование адсорбции карбоната Y(III) на Al ₂ O ₃ и SiO ₂	152

4.3 Исследование кинетики растворения Y_2O_3	153
4.4 Заключение к Главе 4	155
ГЛАВА 5: Жидкостная экстракция Y(III) и разделение Y/Sr.....	156
5.1 Жидкостная экстракция Y(III) и разделение Y/Sr	156
5.1.1 Экстракция иттрия и разделение Y/Sr с использованием 8-гидроксихинолина	156
5.1.1.1 Влияние растворителей на экстракцию иттрия с использованием 8ГХ	156
5.1.1.2 Влияние состава водной среды на экстракцию иттрия с использованием 8ГХ	157
5.1.1.3 Влияние pH на экстракцию иттрия с помощью 8ГХ.....	158
5.1.1.4 Изотерма экстракции иттрия с использованием 8ГХ.....	159
5.1.1.5 Разделение Y/Sr с использованием 8ГХ	160
5.1.1.6 Растворимость 8ГХ в водной фазе	160
5.1.1.7 Исследование структуры комплекса Y-8ГХ	163
5.1.2 Экстракция иттрия и разделение Y/Sr с использованием дигидрокси-ароматических лигандов.....	163
5.1.2.1 Экстракция иттрия в зависимости от pH с использованием дигидрокси-ароматических лигандов	163
5.1.2.2 Растворимость 2,3ДГН в водной фазе	166
5.1.2.3 Изотерма экстракции иттрия с использованием 2,3ДГН....	167
5.1.2.4 Исследование структуры комплекса Y-2,3ДГН.....	167
5.1.3 Экстракция иттрия с использованием МТОАК	169
5.1.4 Синергетная экстракция иттрия.....	171
5.1.4.1 Оптимальное соотношение компонентов в синергетной смеси	171
5.1.4.2 Изотерма экстракции иттрия в 2,3ДГН/МТОАК	178
5.1.4.3 Исследование реэкстракции иттрия	178
5.1.4.4 Стабильность экстрагента 2,3ДГН/МТОАК	179
5.1.4.5 Влияние времени контакта фаз на извлечение иттрия.....	180
5.1.4.6 Исследования селективности экстракции иттрия.....	181
5.1.4.7 Исследование структуры сольватов 2,3ДГН/МТОАК и 8ГХ/МТОАК	183

5.2 Заключение к Главе 5	185
ГЛАВА 6: Определение ^{90}Sr в почве по его дочернему изотопу ^{90}Y	187
6.1 Влияние органических кислот на экстракцию иттрия.....	187
6.2 Извлечение иттрия из песка путем щелочного карбонатного выщелачивания с последующей экстракцией растворителем (2,3ДГН, МТОАК в толуоле)	189
6.3 Извлечение иттрия из почвы щелочно-карбонатным выщелачиванием с последующей экстракцией растворителем (2,3ДГН, МТОАК в толуоле)..	191
6.3.1 Извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции растворителем (1-я система).....	191
6.3.1.1 Влияние состава карбонатной смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ на выщелачивание иттрия из почвы.....	193
6.3.2 Извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем (2-я система).....	194
6.3.3 Извлечение иттрия из почвы после спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем (3-я система).....	197
6.4 Заключение к Главе 6	199
Итоговые выводы	202
СПИСОК РИСУНКОВ	204
СПИСОК ТАБЛИЦ	207
использованная литература.....	209

Благодарности

Я искренне благодарен своему научному руководителю, профессору Смирнову Игорю Валентиновичу, за предоставленную мне возможность защищать докторскую диссертацию и за его поддержку в течение последних четырех лет. Его профессиональная и личная проницательность и терпение сыграли решающую роль в успехе настоящего исследования.

Моя благодарность за щедрую поддержку и обсуждение со стороны профессоров Ермоленко Юрия Евгеньевича, Караван Марии Дмитриевны, Тимошенко Владислава Владимировича, Игоря Бланцева и Калинина Евгения Олеговича поистине непередаваема. Они внесли большой вклад, который помог мне завершить работу над докторской программой. Их проницательная критика и конструктивные советы сыграли решающую роль в своевременном завершении моей кандидатской диссертации.

Большое спасибо Авенирову Алексею Константиновичу, Еремину Вячеславу Валентиновичу, Андреевой Алесе, Бречалову Александру, Бабитовой Екатерине, Александрову Тимофею и Мальцевой Таисии; я ценю всю вашу поддержку, помощь и интересные беседы.

Я благодарен Санкт-Петербургскому государственному университету за гостеприимство во время моего пребывания на кафедре радиохимии, где была подготовлена эта работа.

Я глубоко признателен за поддержку и грант (EGY-6013/18), предоставленный для проведения моего докторского исследования в рамках Совместной исполнительной программы между Министерством высшего образования Египта и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Я хотел бы поблагодарить мою большую семью - папу, маму, всех моих братьев и сестер - за их поддержку и любовь. Наконец, я хотел бы сказать большое спасибо моей жене Хенд и моим дочерям Малике и Лине за их поддержку и терпение.

ГЛАВА 1: Введение

1.1 Актуальность темы

Стронций (Sr) - это щелочноземельный металл, обладающий высокой химической активностью и имеющий четыре стабильных изотопа: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,0%) и ^{88}Sr (82,58%), остальные изотопы Sr являются радиоактивными. Стронций обладает физическими и химическими свойствами, сходными с кальцием и барием (вторая группа периодической таблицы) [1–5]

^{90}Sr является наиболее важным радиоактивным изотопом стронция, который имеет самый длинный период полураспада - 28,9 года. Радиоактивный стронций (^{90}Sr) в глобальном масштабе существует с самого начала испытаний ядерного оружия, а в локальном масштабе - в результате санкционированных (ядерные объекты - предприятия по переработке ядерного топлива) или несанкционированных выбросов (аварии на атомных электростанциях), выпадает в осадок во всем мире и накапливается в морской среде. ^{90}Sr может вызвать большие дозы внешнего излучения для людей и других живых существ, кроме того, ^{90}Sr легко попадает в пищевую цепь, накапливается в костях и зубах человеческого тела, вызывая хроническую дозу внутреннего излучения, что связано с длительным биологическим периодом полураспада ^{90}Sr (около 30 лет) в организме человека, и костный мозг получает высокоэнергетические β -лучи дочернего радионуклида ^{90}Y .

Поскольку ^{90}Sr является исключительно β -радиоактивным нуклидом, его определение на основе β -измерений требует высокого химического разделения для устранения помех. Классический метод выделения ^{90}Sr требует много времени и большого количества химически опасных веществ [1–7].

Возможность аналитических методов масс-спектрометрии (МС) растет благодаря таким подходам, как квадрупольная МС с индуктивно-связанной плазмой (ICP-QMS), МС с несколькими коллекторами (МС-ICP-MS) с реакционной ячейкой

и т.д., но аналитическим методам МС обычно мешают изобарические и полиатомные структуры, кроме того, минимальные пределы обнаружения радиометрических β -методов значительно ниже [8].

1.2 Цель исследования

Целью данной диссертации является разработка метода выделения ^{90}Y из водной карбонатно-щелочной среды методом жидкостной экстракции для последующего радиометрического определения ^{90}Sr в образцах почвы по дочернему радионуклиду ^{90}Y .

1.3 Задачи исследования

Для достижения цели необходимо было выполнить следующие основные задачи:

1. Изучить растворимость и скорость растворения Y_2O_3 в различных карбонатно-щелочных средах.
2. Установить факторы, влияющие на экстракцию иттрия гидроксиароматическими соединениями и определить оптимальные условия экстракции и разделения $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ в карбонатно-щелочных средах.
3. Исследовать процесс выщелачивание иттрия из твердых образцов и выбрать оптимальные условия максимально полного извлечения иттрия.
4. Разработать и продемонстрировать метод выделения ^{90}Y из почвы с последующим радиометрическим определением содержания ^{90}Sr по дочернему изотопу ^{90}Y .

1.4 Научная новизна

Научная новизна данной работы заключается во впервые изученном процессе выделения ^{90}Y из щелочно-карбонатных сред методом жидкостной экстракции и использовании полученных данных для разработки радиометрической методики определения ^{90}Sr в почве.

1.5 Практическая значимость работы

Практическая значимость разделения $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ в карбонатном растворе заключается в применении наших методов для определения ^{90}Sr в образце почвы, избегая трудностей обращения и опасностей классического процесса выделения с азотной кислотой. Кроме того, в этом случае значительно сокращается время анализа, так как нет необходимости ждать достижения равновесия $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$. Этот метод основан на использовании селективного экстрагента для выделения ^{90}Y , его очистки от ^{90}Sr и концентрирования.

1.6 Методология и метод исследования

В данной работе мы изучили растворимость Y_2O_3 и кинетику растворимости в различных щелочных средах. Мы проверили различные экстрагенты для иттрия в карбонатных средах. Мы изучили влияние различных параметров на экстракцию, разработали и продемонстрировали новый метод определения ^{90}Sr в почве.

1.7 Тезисы, подлежащие защите

На защиту выносятся следующие положения диссертационного исследования:

1. Растворимость и кинетика растворения Y_2O_3 в различных карбонатно-щелочных средах.
2. Выделение ^{90}Y из карбонатно-щелочных сред гидрокси-ароматическими экстрагентами.
3. Природа синергизм при экстракции стронция смесями гидрокси-ароматических экстрагентов с МТОАК.
4. Новый экспресс-метод анализа ^{90}Sr в почвах с карбонатным выщелачиванием, экстракционным разделением $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ и радиометрическим определением ^{90}Y .

1.8 Апробация работы и публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 научные статьи и 5 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Список публикаций:

Результаты были опубликованы в следующих рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. Sheha R.R. et al. Removal of ethylenediaminetetraacetic acid and its cobalt complex by layered double hydroxide/titanium dioxide from aqueous solution // Desalin. Water Treat. 2016. Vol. 57, № 35. P. 16466–16472.
2. Smirnov I. et al. YTTRIUM-90 SEPARATION IN CARBONATE MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION // RAD Conference Proceedings. RAD Centre, 2021.
3. Ahmed Hamdy Aly Harb, I.V. Balantsev, M.D. Karavan I.V.S. Extraction of yttrium from carbonate media by mixtures of aromatic dihydroxy compounds with methyltrioctylammonium carbonate // Radiochemistry. 2023. Vol. 2.

Список конференций:

Результаты были доложены на следующих научных конференциях:

1. The International Conference on Sciences and Humanities "Science SPbU – 2020", St. Petersburg, Russia, December 25, 2020, <https://events.spbu.ru/events/science-spbu>: "CARBONATES DISSOLUTION OF YTTRIUM OXIDE AS A GREEN PRETREATMENT STAGE OF 90SR/90Y DETERMINATION IN SOIL SAMPLES".
2. International conference in natural sciences and humanities "Science SPbU – 2021", St. Petersburg, Russia, December 28, 2021, <https://events.spbu.ru/events/nauka-2021>; Harb A. H., Ermolenko Y. E. "SOLVENT EXTRACTION OF YTTRIUM FROM AQUEOUS CARBONATE BY DI-HYDROXYL LIGAND".

3. 9th International Conference on Radiation in Various Field of Research “Rad 2021”
Igor Smirnov, Ahmed Hamdy Aly Harb, Igor Balantsev, Maria Karavan
“YTTRIUM-90 SEPARATION IN CARBONATE MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION”.
4. 10th International Conference on Radiation in Various Field of Research “Rad 2022”
Igor Smirnov, Ahmed Hamdy Aly Harb, Igor Balantsev, Maria Karavan “Selective yttrium recovery from carbonate media with a new mixture of quaternary ammonium carbonate and different polyphenolic ligands”.
5. X Всероссийская конференция «РАДИОХИМИЯ-2022», Санкт-Петербург, 26-30 сентября 2022 г., Харб Ахмед Хамди Али, Баланцев И.В., Смирнов И.В., Караван М.Д. “Экстракция иттрия из карбонатных сред новыми системами на основе дигидроксиароматических лигандов и карбоната метилтриоктиламмония”.

1.9 Структура диссертации

Диссертация состоит из шести глав: введения, обзора литературы, экспериментальной части, четвертой главы, в которой представлены результаты, полученные по растворимости и кинетике Y_2O_3 в щелочных карбонатных средах, пятой главы, в которой обсуждаются результаты исследования экстракции $Y(III)$ из карбонатных сред, шестой главы, в которой обсуждаются результаты, полученные по определению ^{90}Sr из почвы по его дочернему ^{90}Y , списка рисунков, списка таблиц и, наконец, списка литературы.

Общий объем диссертации составляет 111 страниц, содержит 41 рисунков и 22 таблиц. Список литературы содержит 118 наименований.

ГЛАВА 2: Литературный обзор

2.1 Стронций

Стронций является щелочноземельным элементом группы II (цикл 4 периодической таблицы), он имеет большое химическое сходство с членами группы кальцием, барием и радием. Стронций встречается только в одном валентном состоянии (II), он не образует прочных органических или неорганических комплексов и обычно присутствует в растворе в виде Sr^{2+} . Встречающийся в природе стронций представляет собой смесь четырех стабильных изотопов: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr и ^{88}Sr , остальные изотопы Sr радиоактивны например, (например, ^{82}Sr , ^{83}Sr , ^{85}Sr , ^{89}Sr , ^{90}Sr) [1].

Наиболее важными радиоизотопами стронция в окружающей среде являются ^{89}Sr и ^{90}Sr , поскольку оба являются продуктами деления с более длительным периодом полураспада, чем другие радиоизотопы. ^{90}Sr вызывает серьезную озабоченность в связи с загрязнением окружающей среды и ядерными процессами, ^{90}Sr ($E_{\text{max}} = 546$ КЭВ, $t_{1/2} = 28,8$ Г) и ^{89}Sr ($E_{\text{max}} = 1495$ КЭВ, $t_{1/2} = 50,57$ Д) основными источниками в окружающей среде являются испытания ядерного оружия в атмосфере, ядерные аварии и выбросы ядерных установок [1–6]. ^{90}Sr (высокий выход деления (5,7 % для ^{235}U) обычно находится в равновесии со своим дочерним ^{90}Y ($E_{\text{max}} = 2280$ КЭВ и $t_{1/2} = \text{Error! Reference source not found.}$) (Рисунок 2.1). отвечает за концентрации $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, обнаруженные во всем мире в окружающей среде [1, 4, 6, 9]. При ядерных взрывах или авариях на реакторах термин «радиостронций» используется для двух изотопов стронция ^{90}Sr и ^{89}Sr , также выделяются другие короткоживущие радиоизотопы стронция, например ^{91}Sr ($t_{1/2} = 10$ ч), ^{92}Sr ($t_{1/2} = 3$ ч) и ^{91}Y ($t_{1/2} = 59$ д) [1,2]. ^{89}Sr имеет такое же биологическое значение и имеет гораздо более короткий физический период полураспада, поэтому он не будет иметь такого же долгосрочного воздействия на окружающую среду, как ^{90}Sr [2].

Изотопы стронция имеют биологическое значение, поскольку они

представляют собой щелочноземельные металлы и имеют такое же химическое поведение, как кальций. Таким образом, радиостронций может замещать кальций в биосфере и, попадая в пищевую цепь, достигать и накапливаться в организме человека (костях и зубах), следовательно, ^{90}Sr приобрел радиотоксичность, и его мониторинг имеет решающее значение [1,8].

^{89}Sr и ^{90}Sr (как и ^{90}Y) являются чистыми β -излучателями. Поскольку β -излучение не является моноэнергетическим, спектральное разрешение отдельных нуклидов затруднено, и перед измерением необходимо высокоспецифичное радиохимическое разделение. Молоко, зубы, мясо, растительность, вода, почва, моча и кости являются типичными матрицами образцов, которые были проанализированы при мониторинге окружающей среды [1,2,10].

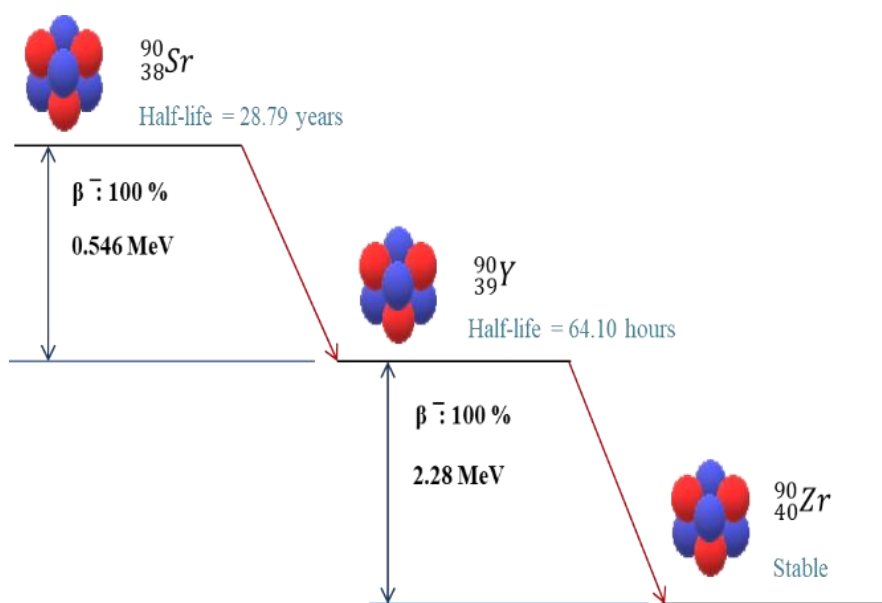


Рисунок 2.1: Схема распада ^{90}Sr

2.2 Иттрий

Природный иттрий является моноизотопным элементом, и его атомный вес определяется только изотопом ^{89}Y (распространенность 100%), иттрий имеет атомный номер 39 и относится к группе переходных металлов в периодической таблице с электронной конфигурацией $\text{Kr}4d^15s^2$. Сходства иттрия с лантаноидами настолько сильны, что этот редкоземельный элемент исторически относился к ним,

и всегда встречается в природе вместе с ними в редкоземельных минералах. Иттрий не проявляет общих свойств переходного металла; действительно, из-за сильного сходства химических свойств с лантаноидами его ионный радиус (0,88 Å) находится где-то между ионным радиусом Ho и Er (0,88 Å и 0,88 Å соответственно). Из-за этого Y больше похож на тяжелые лантаноиды, чем на легкие [11,12]. Несмотря на то, что лантаноиды находятся на одну строку ниже в периодической таблице, чем иттрий, их сходство в атомном радиусе, которое может быть связано с лантанидным сжатием, приводит к большому сходству в свойствах:

1. Их реакционная способность выше, чем у переходных металлов, но они больше похожи на элементы группы 2.
2. Они обладают широким диапазоном координационных чисел.
3. Они образуют лабильные ионные комплексы, склонные к легкому обмену лигандами.
4. Их гидроксиды нерастворимы при нейтральном pH.
5. Их координационные свойства определяются стерическими факторами лигандов, а не эффектами кристаллического поля.
6. Они предпочитают степень окисления +3.
7. Они предпочитают анионные лиганды с донорными атомами с достаточно высокой электроотрицательностью.

2.2.1 Изотопы иттрия

^{89}Y является единственным стабильным изотопом иттрия, и в природе не существует радиоактивных изотопов иттрия. Было идентифицировано более тридцати радиоизотопов иттрия с массами от 76 до 108, большинство из которых образуются в результате ядерного деления. Большинство радиоактивных изотопов с массой менее 89 распадается путем электронного захвата, или β^+ , тогда как

изотопы с массой более 89 распадаются путем β -излучения. Долгоживущие радиоизотопы включают ^{88}Y , ^{91}Y , ^{87}Y , ^{90}Y и ^{86}Y , периоды полураспада которых составляют 106,6 дней, 58,5 дней, 79,8, 64,1 и 14,6 часов соответственно. Только ^{86}Y и ^{90}Y обладают свойствами радиоактивного распада, подходящими для использования для диагностики в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и для терапевтического применения, соответственно [12,13].

2.2.2 Производство иттрия-90

Иттрий-90 может быть получен непосредственно в ядерном реакторе путем нейтронной активации ^{89}Y . Поскольку иттрий является моноизотопом, для облучения не требуются обогащенные изотопы. Этот активированный (n, γ) продукт имеет очень высокую радионуклидную чистоту. Однако из-за реакции (n, p) могут присутствовать обнаруживаемые количества стронция-89 в зависимости от потока в реакторе. Кроме того, из-за малого сечения поглощения нейтронов (0,001 б) ^{89}Y , образующийся при активации в ядерном реакторе ^{90}Y , имеет низкую удельную активность. Только при облучении мишени в высокопоточных реакторах можно получить иттрий-90 с умеренной удельной активностью. В ядерном реакторе ^{90}Y может быть создан путем проведения реакции $^{90}\text{Zr}(n, p)^{90}\text{Y}$ со 100% с обогащенной ^{90}Zr мишенью и потоком быстрых нейтронов $\sim 7,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Несмотря на то, что эта технология явно выглядит как осуществимый вариант, в ней много проблем, связанных с доступностью и стоимостью обогащенного ^{90}Zr , потребность в потоке быстрых нейтронов, НИОКР, связанные с конструкцией мишени, разделением ^{90}Y и ^{90}Zr и рециклом циркония. Самым доступным источником ^{90}Y считается ^{90}Sr [13,14].

2.3 Аналитическое определение ^{89}Sr и ^{90}Sr

2.3.1 Аналитические стратегии определения радиостронция ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$)

Как правило, эти стратегии можно разделить на три подгруппы:

1. Методы, основанные на однократном разделении стронция; в основном

разделение стронция проводится с помощью специального материала (Sr-смола), который содержит селективный экстрагент в качестве разделительного агента. После химического разделения используют черенковский β -счет ^{89}Sr или комбинированный черенковский и жидкостный сцинтилляционный (ЖСЦ) β -счет $^{89}\text{Sr}+^{90}\text{Sr}$ [10,15].

2. Методы, основанные на разделении стронция, его выдержке с последующим выделением накопленного ^{90}Y , и измерении как ^{89}Sr , так и ^{90}Sr (по ^{90}Y) с помощью метода Черенкова [10].
3. Методы, основанные на прямом выделении ^{90}Y равновесного с ^{90}Sr . Этот метод часто используют для определения ^{90}Sr путем измерения ^{90}Y [10], что и рассматривалось в данной работе.

2.3.2 Пробоподготовка Sr

Следовые количества радионуклида ^{90}Sr в пробах окружающей среды необходимо отделить от большого объема матрицы и других мешающих нуклидов, и это является большой проблемой для пробоподготовки и методов измерения (Рисунок 2.2).

Подготовку пробы для технологии радиометрического анализа можно разделить на три этапа:

1. Предварительная обработка пробы
2. Химическое разделение (концентрация, разделение и очистка)
3. Измерение активности радионуклида

2.3.2.1 Предварительная обработка пробы Sr

В отличие от предварительной обработки проб для γ -спектрометрии, предварительная обработка проб для анализа ^{90}Sr является относительно сложной, включая методы растворения или соосаждения. Основными целями предварительной обработки пробы являются, во-первых, получение однородного раствора пробы и концентрирование ^{90}Sr из матрицы пробы в минимальное

количество жидкого раствора без значительных потерь, чтобы его можно было использовать на следующих этапах или определять непосредственно. Кроме того, необходимо удалить нерастворимые остатки, которые могут помешать последующему химическому разделению. Предварительная обработка должна удалить все органические примеси, которые могут образовывать комплексы с ^{90}Sr или реагентами. Различные типы проб, такие как твердые пробы окружающей среды, жидкие пробы окружающей среды, биологические пробы и пробы пищевых продуктов, требуют различной предварительной обработки, но часто имеют некоторые общие черты.



Рисунок 2.2: Общая схема процесса разделения радионуклидов в пробах окружающей среды Предварительная обработка образцов Sr

Предварительная обработка твердых образцов окружающей среды, включая почву, атмосферные осадки, материалы атмосферных частиц и другие, обычно включает сушку, гомогенизацию, просеивание, озоление и вскрытие [16,17]. Что касается вскрытия пробы, то для твердых образцов пробы окружающей среды используются три метода. Обработка сильной кислотой, такой как HNO_3 , HF , HCl , HClO_4 или комбинированной кислотой в открытой или закрытой системе, была наиболее часто используемым методом вскрытия твердых проб. Это самый распространенный метод вскрытия твердых образцов, однако для полного

извлечения ^{90}Sr из матрицы образца обычно требуется большое количество кислоты и длительное время нагрева [18]. Другим чрезвычайно эффективным методом является микроволновое вскрытие, которое отличается невероятно быстрой скоростью, минимальным количеством кислоты и небольшим объемом используемого образца. Однако, этот метод не подходит для образцов большого объема с ультранизкими уровнями ^{90}Sr . Третьим часто используемым процессом является сплавление, которое характеризуется быстрым и полным разложением, но требует высоких температур (500-600 °C) [19,20].

Предварительная обработка жидких образцов окружающей среды, таких как морская вода, речные и грунтовые воды, включает фильтрацию, корректировку pH, выпаривание или соосаждение [21–23]. Целью корректировки pH является подготовка к соосаждению ^{90}Sr и устранение значительных помех для концентрирования ^{90}Sr из большого объема жидких образцов в небольшое количество кислотного раствора. Например, Useuge и др. корректировали pH морской воды до 7, чтобы удалить Mg^{2+} в виде осадка фосфата магния-аммония, в то время как Ca^{2+} был удален в виде осадка гидроксиапатита после повышения pH до 10 [23]. Тазое и др. создали новый метод анализа ^{90}Sr , основанный на равновесии $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. pH морской воды был отрегулирован до 2, и образец выдерживался в равновесном состоянии в течение двух недель [4]. Выпаривание - это другая техника для предварительного концентрирования огромных объемов жидкости, остаток затем повторно растворяется в кислоте для очистки, хотя техника лучше подходит для небольших объемов сильно загрязненных проб, т.к. она занимает много времени при больших объемах проб [21].

Методы предварительной обработки, используемые для биологических материалов, аналогичны тем, которые используются для твердых образцов окружающей среды. Из-за высокого содержания кальция образцы костей и зубов часто обрабатываются с помощью процедуры разложения в концентрированной HNO_3 с последующей очисткой на смоле [24–26]. На эффективность выделения

стронция на смоле сильно органические примеси и катионы Na^+ и K^+ в образцах. Целью предварительной обработки таких образцов является удаление органических веществ, Na^+ и K^+ перед выделением стронция-90, методами соосаждения, катионного обмена на смоле или на картридже с экстракционной смолой [27,28].

Очень важно проводить мониторинг содержания радионуклидов в пищевых продуктах, поскольку прямое употребление загрязненной пищи является основным путем, через который радионуклиды попадают в организм человека. Образцы овощей и рыбы подвергаются предварительной обработке аналогично твердым образцам. Как правило, эти образцы высушиваются, измельчаются и прокаливаются до золы, которую вскрывают с помощью концентрированных кислот [29–32]. Для образцов молока предварительная обработка обычно направлена на удаление белка и жира, путем комбинированного воздействия HCl и трихлоруксусной кислоты [33–35]. Альтернативным методом является использование смол, таких как катионообменная смола и смола хелат-Р, которая обладает высокой селективностью к Sr^{2+} [36,37].

2.3.2.2 Химическое отделение Sr(II)

После предварительной обработки пробы содержат много мешающих элементов, которые могут повлиять на точность измерений. Необходимо использовать химические методы разделения и очистки для удаления других элементов и мешающих нуклидов. Для стронция существует множество химических методов разделения, включая осаждение/соосаждение, ионообменную хроматографию, экстракционную хроматографию, жидкостно-жидкостную экстракцию и комбинацию двух или более методов [6,38–41].

2.3.2.2.1 Селективное осаждение Sr(II)

Для отделения Sr от других щелочноземельных металлов и других примесей (например, Pb) используются комбинации селективных реакций осаждения. Одной из наиболее важных процедур является отделение Sr от относительно большого

количества Ca и Ba.

i. Отделение Sr(II) от Ca(II):

Кальций представляет собой особую проблему при выделении Sr, поскольку он имеет такое же химическое поведение, как и Sr в большинстве химических реакций. Самый старый метод основан на разнице в растворимости нитратов Ca и Sr в концентрированной (дымящейся) азотной кислоте (Таблица 2.1) [39]. Из-за ограниченной селективности этапы осаждения часто повторяются - в соответствии с процедурами HASL-300 (1997) [42]. Эта процедура широко используется для разделения Ca-Sr, но у нее есть один серьезный недостаток - опасная коррозионная и токсичная азотная кислота (Рисунок 2.3) [39,42–47].

ii. Отделение Sr(II) от Ba(II):

^{140}Ba является радиоактивным продуктом деления, который может мешать определению радиоактивного стронция. Кроме того, присутствие стабильного Ba в пробе Sr может привести к завышению оценки химического выхода Sr и занижению оценки активности. Ba чаще всего отделяют от Sr в виде нерастворимого осадка хромата Ba, который образуется из слабокислого раствора (pH 5.5)[39,42–44]. Осадок хромата хорошо подходит для удаления Pb, включая радиоактивный ^{210}Pb , из источника Sr [6].

iii. Отделение Sr(II) от Y(III):

Разделение Sr/Y может быть осуществлено путем соосаждения Y с гидроксидом железа. Это типичный этап очистки в химии Sr. Источники ^{90}Y для бета-счета часто готовятся в виде осадков гидроксида или оксалата [42–44].

Таблица 2.1: Растворимость Ca, Sr, Ba и Pb в азотной кислоте (мг/л) при 25 °C

Ион металла	67% HNO ₃	82% HNO ₃
Ca	25200	1750
Sr	58	3
Ba	16,8	0,6
Pb	280	10

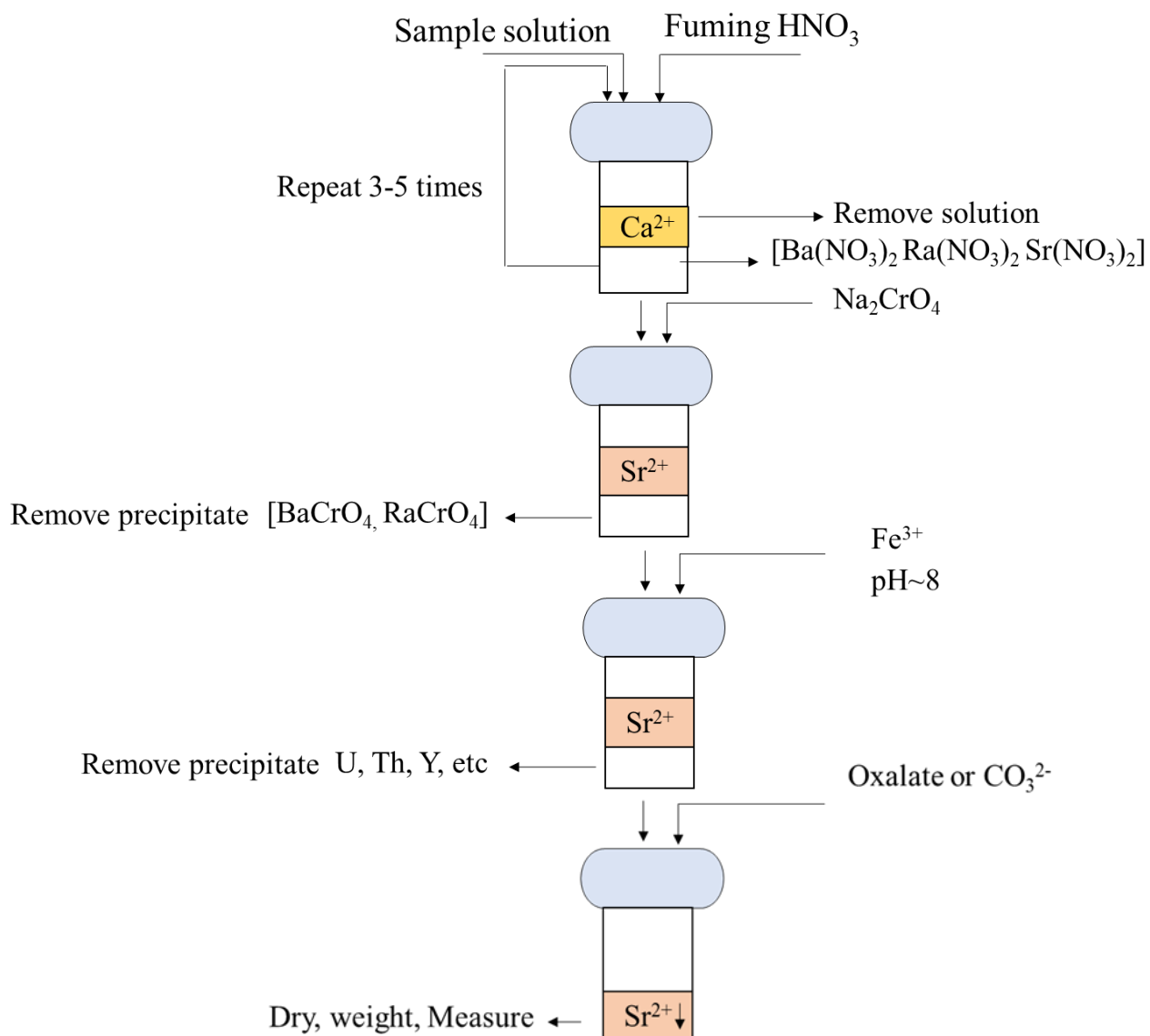


Рисунок 2.3: Схема очистки ^{90}Sr методом соосаждения дымящейся HNO_3

2.3.2.2.2 Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ)

Жидкостная экстракция или экстракция растворителем - это простой и удобный метод, используемый для выделения и очистки радионуклидов. При экстракции растворителем можно селективно извлекать металл, используя правильный экстрагент и разбавитель. Можно использовать четыре основных типа экстрагентов:

- i. Сольватирующие экстрагенты (нейтральные экстрагенты), которые

взаимодействуют с ионом металла с образование устойчивого комплекса - сольвата.

- ii. Кислотные экстрагенты, которые образуют соли с катионами металлов, заменяя H^+ в органической фазе по схеме катионного обмена.
- iii. Основные экстрагенты, которые содержат соли амина с анионом, способные обменивать анионы на анионные комплексы металлов по схеме анионного обмена. В некоторых случаях комплексоны, таких как ЭДТА, обладают способностью образовывать прочные анионные комплексы с металлами, экстрагируемые аминами [48,49].
- iv. Краун-эфир, как разновидность нейтральных экстрагентов: макроциклические полиэфирные химические соединения, содержащие 9-60 атомов, включая 3-20 атомов кислорода, в кольце. Краун-эфир может образовывать стабильные комплексы с ионами щелочных или щелочноземельных металлов, включая стронций-90.

Образованию ионных ассоциатов и ионных пар с нейтральными и основными экстрагентами способствуют высокие концентрации кислот. Для образования хелатов, наоборот, используют среды с низкой кислотностью, поскольку ионы H^+ являются конкурентами катионов металлов.

Кислотные экстрагенты, например, ди-2-этилгексилфосфорная кислота (HDEHP), используются для выделения иттрия из слабокислых растворов. Экстракция иттрия-90 позволяет исключить осаждение стронция-90 дымящейся азотной кислотой [50]. Эта процедура часто используется для окончательного отделения иттрия, когда активность ^{90}Sr измеряется по ^{90}Y . Кларк (1995) извлек иттрий раствором HDEHP после отделения ^{90}Sr с помощью краун-эфира [51].

Известный фосфорорганический экстрагент трибутилфосфат (ТБФ) также подходит для количественного извлечения $Y(III)$ из концентрированных растворов азотной кислоты. Трехвалентные катионы Y^{3+} хорошо экстрагируются простыми моnofункциональными органическими соединениями, например,

трибутилфосфатом (ТБФ). Экстракция ^{90}Y ТБФ была использована в «быстром» методе определения ^{90}Sr вместо классической процедуры осаждения. В 1967 году Баратта и Ферри извлекли $\text{Y}(\text{III})$ из концентрированного раствора азотной кислоты (14 мол/л) с помощью 100% ТБФ с последующим осаждением оксалата $\text{Y}(\text{III})$ [52]. Другие экстрагенты и смеси, например, теноилтрифторацетилацетон (ТТФ) и триоктилфосфиноксид (ТОФО) также были отмечены как эффективные экстрагенты $\text{Y}(\text{III})$, но не превосходили HDEHP [53].

Краун-эфиры, образующие прочные комплексы со щелочными и щелочноземельными металлами, были впервые синтезированы Педерсенем в 1967 году [54]. Краун-соединения - это циклические эфиры, которые имеют эфирные мостики, связывающие их этиленовые группы. При введении гидрофобных боковых цепей, например, алкильных или циклогексильных заместителей, их растворимость в воде уменьшается, а способность к комплексообразованию увеличивается. Кинард и Макдауэлл в 1981 году обнаружили корреляцию между ионным размером удерживаемого вида и размером отверстий краун-соединений [55]. Было установлено, что ди-циклогексано-18-краун-6 (DC18C6), 18-членное полиэфирное кольцо которого содержит шесть атомов кислорода, является наиболее эффективным краун-эфиром для извлечения Sr. Поиск оптимальных условий экстракции, выбор краун-молекулы с подходящими заместителями, растворителя, концентрации экстрагента, состава водной фазы и т.д. были основными целями ранних исследований. Секине и др. использовали дибензо-18-краун-6 в хлороформе для извлечения Sr из раствора пикрата [56]. С использованием DC18C6 Блазиус и др. извлекли Sr из раствора, содержащего азотную кислоту в тетрахлорэтаноле [57]. Кимура и др. сообщили об использовании DC18C6 для отделения Sr от значительного количества Ca в растворе пикрата (pH 2,5-7) в хлороформе. Ba не был отделен, в то время как среднее извлечение Sr составило 97%, а коэффициент очистки от Ca был выше 10^4 . Позже метод был усовершенствован путем удаления Ba путем осаждения хроматом, при этом извлечение Sr составило около 75% [58]. В 1990 году Таит и Вичен использовали 21-краун-7 для извлечения Ba из пикрат

содержащего раствора (рН 3-5), а затем DC18C6 для извлечения Sr в хлороформ. Было извлечено более 90% из 2 л молока [59]. Ваней и др. использовали DC18C6 для отделения Sr от Ca для оценки содержания радиоактивного стронция в молоке и воде [60]. Все вышеупомянутые краун-эфиры используются для селективного разделения Sr-Ca, которые оказались более простыми и быстрыми методами, чем традиционные методы осаждения, но необходимость использования больших гидрофобных анионов, слабокислые или щелочные условия и отсутствие отделения Ba сделали эти процедуры слишком сложными для анализа образцов окружающей среды. После обширных исследований, ди-третбутильное производное DC18C6, растворенное в октанол, было предложено для выделения Sr из 1-6 моль/л растворов азотной кислоты (SREX-процесс). Этот процесс является потенциальным методом извлечения ^{90}Sr из высокоактивных отходов [61–63].

Были изучены другие экстрагенты: Копрда и Скаснар изучали экстракцию Sr с помощью смеси дикарболлида кобальта и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в нитробензоле, после повторной экстракции они сообщили об извлечении Sr на 99% [64]. Кырш и Селуцки усовершенствовали метод, используя хлорированный дикарболлид кобальта и более гидрофобный ПЭГ (Slovafol 909) в смеси CCl_4 -нитробензол [65]. Макрлик и др. также использовали дикарболлид кобальта в нитробензоле в присутствии дибензо18-краун-6 для экстракции Ca, Sr и Ba [66].

2.3.2.2.2.1 Синергетическая жидкостная экстракция

В синергетных смесях часто повышается эффективность и селективность извлечения элементов из различных сред. В целом, смесь экстрагентов, разбавленных в органических растворителях, может обеспечить уникальное свойство экстрагентов и новый механизм экстракции, а также может образовывать различные сольваты. Дополнительный экстрагент может образовывать устойчивые аддукты с экстрактами металлов (синергизм) или конкурировать с ионами металлов, вступая в реакцию с другими видами при определенных условиях (антагонизм).

Исходя из этих особенностей, мы получаем способность извлекать или разделять металлы [67,68]. Коэффициент синергизма рассчитывается как отношение коэффициента распределения металла смесью экстрагентов и суммой коэффициентов распределения отдельными экстрагентами (Ур 2.1).

$$R = D_{\text{sum}} / (D_A + D_B) \quad (2.1)$$

D_A и D_B - это коэффициенты распределения металлов при экстракции отдельными экстрагентами А и В, а D_{sum} - коэффициент распределения металлов при экстракции смесью А и В [69–72]. Где $R > 1$ указывает на синергетический эффект, $R = 1$ представляет аддитивный эффект, а $R < 1$ подразумевает антагонистический эффект [73,74].

2.3.2.2.3 Экстракционная хроматография (ЭХ)

В ЭХ поверхность инертного твердого материала поддержки пропитывается жидкими экстрагентами, она также известна как твердофазная экстракция и обращенно-фазовая разделительная хроматография. ЭХ имеет следующие преимущества перед ионным обменом (ИО) и экстракцией растворителями (ЭР):

- В отличие от ионообменников, процесс экстракции происходит в тонком поверхностном слое, что обеспечивает хороший контакт с реагентами и быструю кинетику обмена.

- Более эффективное разделение достигается с помощью ЭХ, чем при технологии ЖЖЭ.
- Используется значительно меньше химикатов и реагентов, чем в ИО или ЖЖЭ.
- Образуется меньше опасных отходов.
- Весь процесс является более экономически эффективным.

С 1960-х годов предпринимались попытки заменить жидкостную экстракцию на экстракционную хроматографию. В 1991-1992 годах Хорвиц и др. представили

революционный хроматографический материал для селективной экстракции Sr, который положил начало новой эре в анализе радиоактивного стронция-90 [62,75,76]. Было установлено, что ЭХ обеспечивает быстрое и эффективное выделение Sr из азотнокислой среды с использованием раствора 4,4'(5)-бис(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6 в 1-октаноле, сорбированного на инертной полимерной подложке, т.е. смоле Amberlite XAD-7, Amberchrom CG-71md или Amberchrom CG-71 cd. Полученная хроматографическая смола в настоящее время коммерчески доступна под названием Sr-Resin (она также называлась Sr-Spec) от EiChrom Industries, Inc. и TRISKEM Int. Были проведены систематические исследования свойств Sr-смолы, хроматографических параметров в различных кислотах и влияния потенциальных примесей. Щелочные металлы и Ca, которые были основной проблемой при традиционном определении радиоактивного стронция, могут быть эффективно отделены на смоле. На хроматографической колонке также возможно отделение Sr от Ba, но этого не произошло в ЖЖЭ с краун-эфирами. Хотя при наличии значительного количества K^+ могут возникать помехи, коэффициент разделения Sr/K^+ близок к 100 [15].

2.3.2.2.4 Ионный обмен/ионная хроматография

Ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные органические полимеры, например, сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие различные функциональные группы, ковалентно связанные с полимерной сетью. Наиболее часто используемыми катионообменниками являются сильнокислотные сульфированные смолы, содержащие группы $-SO_3$, также производятся менее кислотные фосфорилированные и карбоксилированные смолы. Положительно заряженные ионы могут быть заменены любыми другими катионами. Сродство к ионному обмену катионов увеличивается с увеличением заряда и уменьшением радиуса гидратированного иона. Катионообменное поведение Sr и Y было изучено в растворах различных кислот: $HClO_4$, HBr , HCl , HNO_3 и др. Катионы трехвалентного Y^{3+} и двухвалентного Sr^{2+} хорошо удерживаются (высокий D) при

низкой кислотности, и удаляются из смолы концентрированными кислотами [6]. Катионообменники использовались для предварительного концентрирования Sr из большого объема проб воды и молока и для хроматографического разделения Sr в ионных хроматографах (ИХ). Лэмб и др. выделили Sr из проб РАО объемом до 500 мл с помощью автоматизированной аналитической ионной хроматографии, которая содержала систему нейтрализации кислоты для снижения кислотности исходного раствора до почти нейтрального уровня ($\text{pH} > 2,3$), четыре колонки концентратора катионов и колонку разделителя катионов. Анионы заменяются на ионы ОН-гидроксида тетрабутиламмония с помощью жидкой анионообменной мембраны. Катионы вместе со Sr удаляются из колонки концентратора с помощью диаминопропионовой кислоты (ДАП) или гистидина и хроматографически разделяются на аналитической колонке. Фракция стронция, обнаруженная детектором проводимости, собирается для последующего анализа радиоактивного стронция методом жидкостного сцинтилляционного счета [77]. Результаты с модельными РАО показали количественное извлечение и разделение Sr. Лазаре и др. определили содержание ^{90}Sr в теплоносителе первого контура реакторов с водой под давлением с помощью ионной хроматографии высокого давления. Образцы воды объемом до 25 мл, с добавкой Sr-носителя, пропускались через колонку CG12A и колонку предварительного концентрирования ТСС, а катионы разделялись на колонке CS12A с использованием элюента метансульфо кислоты (MSA). Фракция стронция, обнаруженная детектором проводимости, была собрана и впоследствии проанализирована с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика (ЖСС). Общий выход Sr составил 90%, предел обнаружения - 2,8 Бк/л при использовании 25 мл раствора пробы [78]. Fjeld и др. использовали колонку с катионной смолой для предварительного концентрирования актинидов и Sr из подземных вод и жидких радиоактивных отходов. Sr, U, Pu и Am были разделены с помощью ионной хроматографии и обнаружены в автоматическом режиме с помощью сцинтилляционного детектора. Чувствительность метода была низкой из-за малой массы образца. Разделение методом ИХ хорошо подходит для целей определения

радиоактивного стронция в образцах с высокой активностью, например, в теплоносителе реактора, растворах высокоактивных отходов, но менее адекватны для определения радиоактивного стронция в низкоактивных образцах окружающей среды из-за присутствия относительно больших количеств стабильного Sr(II) [79].

2.3.3 Определение ^{89}Sr и ^{90}Sr

Определение ^{89}Sr и ^{90}Sr может быть выполнено методом бета-счета с использованием газовых ионизационных детекторов (пропорциональные счетчики, счетчики Гейгера-Мюллера), твердых или жидких сцинтилляторов (ЖС), счетчиков Черенкова, поверхностно-барьерных детекторов. Из-за характера распределения энергии бета-излучения спектры β -излучающих радионуклидов имеют значительные помехи, которые не могут быть разрешены бета-счетчиками. Поэтому для определения изотопов радиоактивного стронция в сложных образцах требуется высокая степень отделения Sr или Y от других компонентов образца и особенно от β -излучающих радионуклидов [1,2,6].

Процедуры радиохимического разделения направлены на получение источников бета-излучения, в которых сумма активностей ^{89}Sr и ^{90}Sr может быть определена методами бета-счета. В случае равновесия между ^{90}Sr и ^{90}Y , активность ^{90}Sr может быть определена путем измерения ^{90}Y после правильно выбранной процедуры радиохимического разделения. Измерения не дадут данных об активности ^{89}Sr , и могут быть использованы только в том случае, если образец не содержит ^{91}Y [6].

Бета-излучение ^{89}Sr , ^{90}Sr и ^{90}Y может быть обнаружено с помощью бета-счетчиков. Пропорциональные газовые счетчики имеют высокую эффективность (около 50%) и относительно низкий фон, что делает их чувствительным аналитическим инструментом (пределы обнаружения около 10 мБк/образец). Также для обнаружения относительно высокоэнергетического бета-излучения могут использоваться счетчики Гейгера-Мюллера. Тем не менее, эти методы счета не

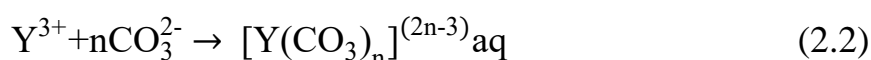
способны различать бета-частицы ^{89}Sr , ^{90}Sr и ^{90}Y . Повторный подсчет источника и проверка роста ^{90}Y через определенные промежутки времени, а также повторное отделение Y после достижения равновесия с последующим подсчетом источника ^{90}Y могут повысить надежность метода. Однако, жидкостная сцинтиляция предпочтительнее из-за гораздо лучшего спектрального разрешения, позволяющего различать ^{89}Sr , ^{90}Sr и ^{90}Y . Эффективность счета в ЖСС для ^{89}Sr , ^{90}Sr и ^{90}Y высока (приблизительно 100%) [6,59].

Твердые сцинтилляторы также использовались для измерения ^{89}Sr , ^{90}Sr и ^{90}Y . Сообщалось, что кремниевые детекторы с поверхностным барьером могут обнаруживать бета-частицы, но разрешение спектра ^{89}Sr , ^{90}Sr и ^{90}Y плохое [6]. Детекторы Черенкова могут обнаруживать, высокоэнергетические β -частицы, испускаемые ^{89}Sr или ^{90}Y дочерними ^{90}Sr , которые производят свет Черенкова. Несмотря на то, что метод Черенкова является чувствительным аналитическим методом для обоих изотопов с эффективностью счета (<40%) для ^{89}Sr и ^{90}Y и относительно низким фоном, но они значительно интерферируют, поэтому свет Черенкова, обнаруженный в свежесделанном источнике, происходит от ^{89}Sr [6,80].

Масс-спектрометрический (МС) аналитический метод является альтернативным методом обнаружения радиоактивных изотопов стронция, хотя МС имеет преимущество малого времени анализа, но только высокочувствительные масс-спектрометры способны обнаружить чрезвычайно низкую концентрацию радиоактивных изотопов стронция. Несколько авторов сообщили об обнаружении ^{90}Sr (самого долгоживущего изотопа стронция) с помощью МС [6,8,38,81,82], но все еще существует ряд ограничений. В экологических образцах ICP-MS требует достаточной чувствительности к ^{90}Sr для разрешения хвоста пика природного стабильного изотопа Sr, полного удаления изобарных помех стабильного ^{90}Zr , устранения различных молекулярных помех, и основной проблемой High-Tec MS является высокая стоимость такого сложного прибора [8,38,82].

2.4 Цель работы

Основная цель нашей работы - разработать новый быстрый, безопасный и экологически безопасный метод определения ^{90}Sr в образцах почвы по его дочернему изотопу ^{90}Y . В классическом аналитическом методе определения $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в образцах почвы подготовка пробы начинается с обжига при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в муфеле для удаления всех органических материалов, которые могут образовать комплекс с целевым элементом. Затем следует выщелачивание концентрированной кислотой или смесью кислот при умеренно высокой температуре ($95\text{ }^\circ\text{C}$) [83], что вызывает трудности обращения с концентрированными кислотами и опасными побочными продуктами [19]. В данной работе смесь Na_2CO_3 и K_2CO_3 будут использоваться в качестве среды для удаления органических материалов, что экономит время и энергию, так как температура плавления смеси Na_2CO_3 и $\text{K}_2\text{CO}_3 > 600\text{ }^\circ\text{C}$, они работают как эвтектическая смесь [84]. В результате предварительного разложения все формы иттрия перейдут в оксидную форму. Растворимость и кинетика растворения оксидов иттрия будет изучаться в различных карбонатных средах [85–87]. Последующее выщелачивание иттрия водой или карбонатным раствором возможно за счет образования растворимого карбонатного комплекса (Ур. 2.2):



1. Такой подход позволяет исключить трудности и опасности обращения с концентрированными кислотами и токсичными продуктами классического азотнокислотного метода.
2. Исключаются дополнительные операции, обычно используемые в классическом методе (например, соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$)
3. Делает возможным использовать высокоселективные гидроксид-ароматические экстрагенты для выделения и очистки ^{90}Y .



Рисунок 2.4: Предлагаемая новая схема определения ^{90}Sr по его дочернему ^{90}Y

ГЛАВА 3: Экспериментальная часть

3.1 Реагенты

3.1.1 Лиганды и растворители

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-пиридилазо)резорцинол (ПАР), хромотроповая кислота, 8-гидроксихинолин (8ГХ) и толуол были приобретены у "Вектона" (Россия); 2,3-дигидроксинафталин (2,3ДГН) и 1,7ДГН были приобретены у SCHUNARDT MUNCHEB (Германия); 2-нафтол, 1-нафтол, 4-трет-бутилкатехол (4ТБДГН) и 1,8ДГН были приобретены у Sigma-Aldrich (Германия); катехол или 1,2-дигидроксибензол (1,2ДГБ), ализарин и 3,5-дитрет-бутилкатехин были получены от "Ленреактив" (Россия); 1,1'-би-2-нафтол был получен от "Сетарол" (Чешская Республика) (Таблица 3.1).

2-нитротолуол был приобретен у Lancaster (Англия); бутилацетат и толуол - у Экос-1 (Россия), все органические разбавители аналитического класса и использовались без дополнительной очистки.

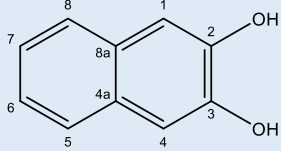
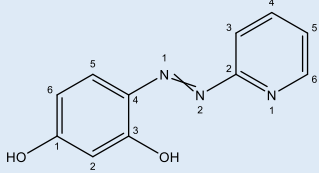
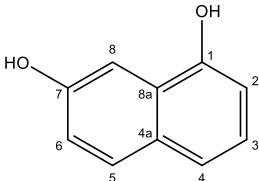
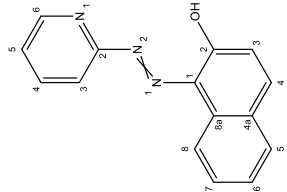
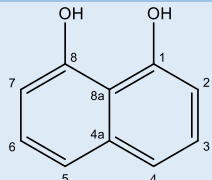
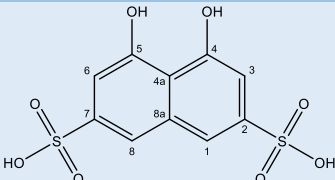
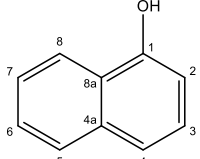
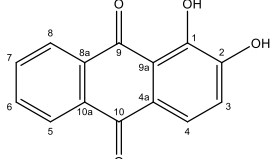
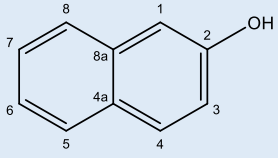
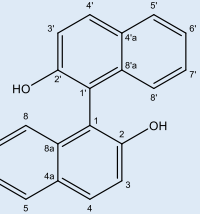
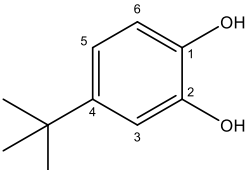
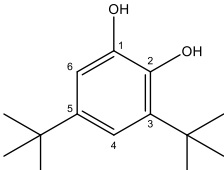
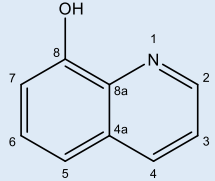
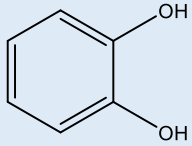
3.1.2 Неорганические реагенты и растворы

SrCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 были аналитического качества от "Реахим" (Россия). Радиоактивные изотопы ^{90}Sr и ^{90}Y были получены от АО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина" (Россия). Жидкостный сцинтилляционный коктейль Optiphase HiSafe 3 был приобретен у PerkinElmer (США).

Pb^{2+} : исходный раствор Pb [0,01 моль/л] готовили растворением PbO в KOH , раствор гидроксида свинца разбавляли K_2CO_3 .

Zn^{2+} : $\text{Zn}(\text{OH})_2$ осаждали из $\text{Zn}(\text{COOH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяли в KOH , исходный раствор Zn [0,03 моль/л].

Таблица 3.1: Химическая структура исследованных лигандов

Лиганды	Химическая структура	Лиганды	Химическая структура
2,3-дигидроксинафталин		4-(2-пиридилазо)резорцин	
1,7-дигидроксинафталин		1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	
1,8-дигидроксинафталин		Хромотроповая кислота	
1-нафтол		ализарин	
2-нафтол		1,1'-бис-2-нафтол	
4-трет-бутилпирокатехин		3,5-ди-третбутилкатехин	
8-гидроксихинолин		1,2-дигидоксибензол (пирокатехин)	
Карбонат метилтриоктиламмония (МТОАК)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_2^+ \text{CO}_3^{2-}$		

Al^{3+} : 0,5 г алюминиевой фольги в 100 мл 0,5 моль/л КОН, после фильтрации раствор гидроксида алюминия разбавляли K_2CO_3 , исходный раствор Al [0,09 моль/л].

Si^{4+} : Na_2SiO_3 растворяли в K_2CO_3 , исходный раствор Si [0,03 моль/л].

а) Стандартный раствор иттрия

0,001 моль/л: растворяли 0,0635 г оксида иттрия в 500 мл 0,5 моль/л K_2CO_3 .

ПРИМЕЧАНИЕ: Для разбавления растворов металлов использовался 0,5 моль/л K_2CO_3 , концентрации металлов измерялись с помощью ICP-OES.

3.1.3 Спектрофотометрическое определение иттрия с помощью Арсеназо-III

Полезным спектрофотометрическим реагентом для определения редкоземельных металлов является арсеназо III (АЗ-III). Бис-азокраситель АЗ-III содержит группы о-аминофенил мышьяковой и хромотроповой кислот, (Рисунок 3.1), он умеренно растворим в нейтральных и кислых растворах, но легко растворяется в слабощелочных. Реагент стабилен как в твердом состоянии, так и в водных растворах, слегка разрушаясь под действием сильных окислительных (H_2O_2 , Cl_2 и Br_2) или восстановительных ($TiCl_3$) агентов. В сильно кислых средах АЗ-III используют для исключения гидролиза поливалентных металлов (например, Zr, Th и U). Высокая кислотность реагента повышает его селективность при определении этих металлов. Сильнокислые растворы значительно снижают помехи от анионов сульфата и фосфата. В слабокислой среде лантаноиды и иттрий реагируют с АЗ-III с образованием окрашенных комплексов, которые являются основой этого чувствительного метода.

3.1.3.1 Очистка Арсеназо III

Для аналитического применения АЗ-III его необходимо очистить. Сначала мы перевели АЗ-III в растворимую натриевую соль с помощью Na_2CO_3 и осадили после

фльтрации с помощью кислоты, осадок промыли C_2H_5OH и H_2O . Очищенный АЗ-III высушили при $60\text{ }^\circ\text{C} - 80\text{ }^\circ\text{C}$.

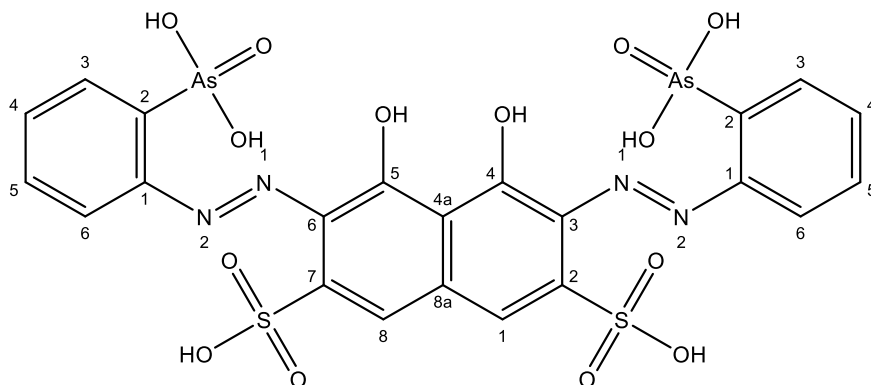


Рисунок 3.1: Химическая формула Арсеназо III

3.1.3.2 Методика определения иттрия с Арсеназо III

I. Реактивы

а) Формиатный буферный раствор pH (3,5)

В мерную колбу емкостью 1 л внесли 28 г NaOH + 60 мл муравьиной кислоты и довели водой до метки.

б) Аскорбиновая кислота (1%)

В мерную колбу на 100 мл внесли 1 г аскорбиновой кислоты и довели водой до метки.

в) Арсеназо (III) (0,05%)

В мерную колбу на 100 мл внесли 0,05 г АЗ-III и довели водой до метки.

II. Процедура

- Добавили 0,2 мл Y(III) к 1,8 мл H_2O
- Добавили 0,4 мл аскорбиновой кислоты (1%)
- Добавили 0,2 мл формиатного буферного раствора (pH = 3,5)
- Добавили 0,8 мл АЗ-III (0,05%)
- Отрегулировали pH раствора до $2,6 \pm 0,1$ с помощью NaOH и HNO_3 .
- Довели раствор до объёма 10 мл
- Измеряли поглощение при $\lambda_{\text{макс.}} = 650$.

III. Спектры комплекса Y(III)-A3-III и калибровочный график для определения иттрия

Были изучены спектры серии растворов с различной концентрацией Y(III). Рисунок 3.2 показывает, что максимума для комплекса Y-A3-III находится на 650 нм.

Калибровочные кривые для определения Y(III) с помощью A3-III были получены при различных концентрациях иттрия. Четырнадцать стандартных растворов Y(III) были приготовлены в области концентраций от 13,5 ppm до 72 ppm. Рисунок 3.2 – Рисунок 3.3 показывают спектральную диаграмму стандартной кривой Y(III) и линейное соответствие поглощения и концентрации иттрия.

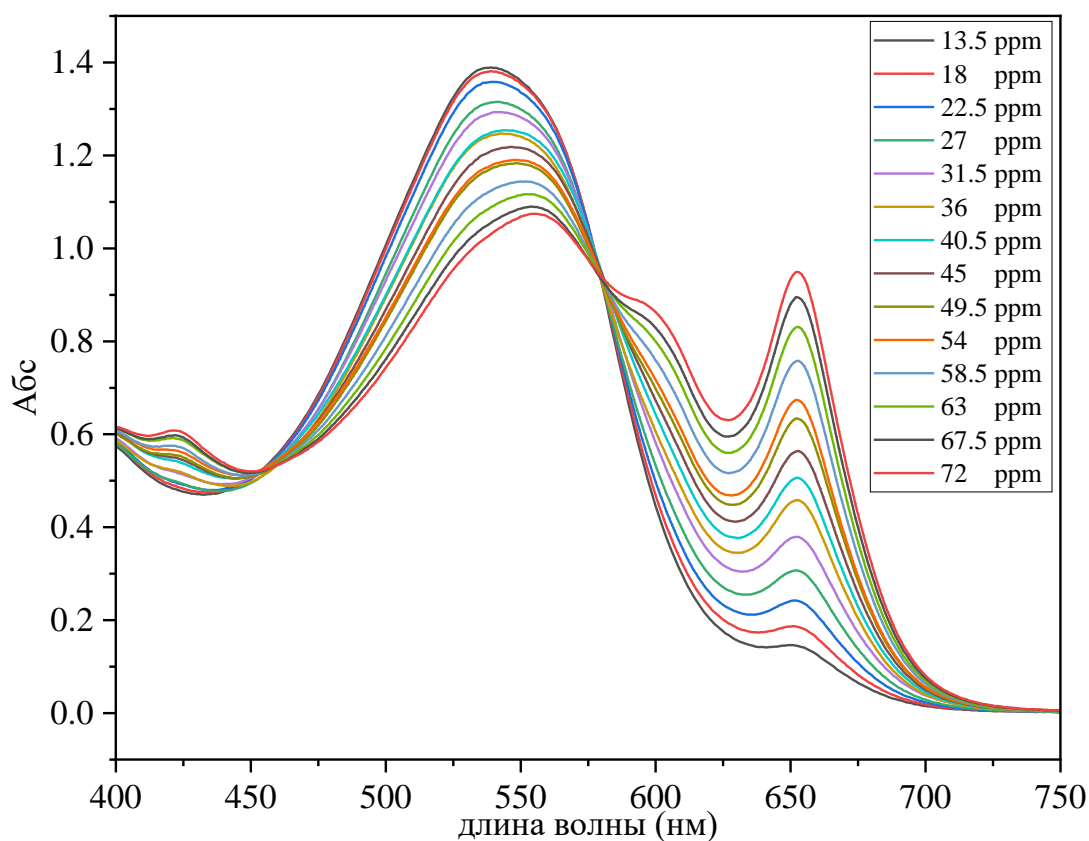


Рисунок 3.2: Спектры комплексов Y-A3-III

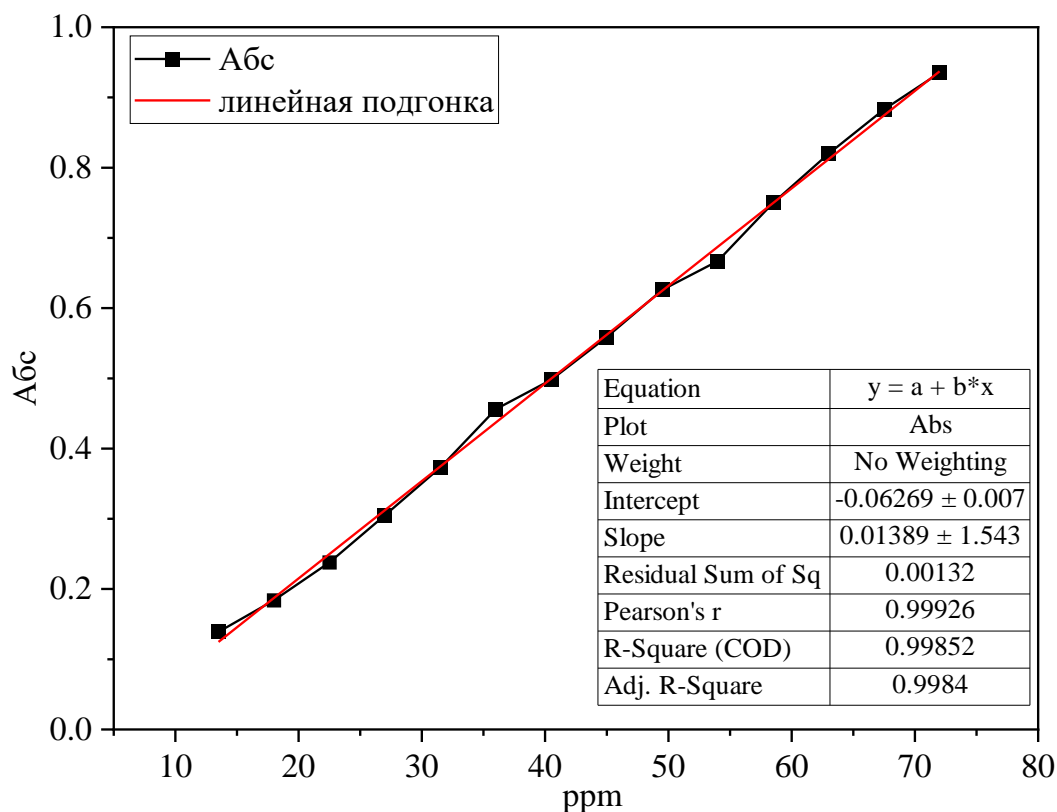


Рисунок 3.3: Калибровочный график для определения Y(III) с Арсеназо АЗ-III

3.1.4 Аппаратура и анализ

pH водной фазы измеряли рН-метром Expert ($\pm 0,5$ °C, рХ (pH) $\pm 0,005$, мВ $\pm 0,2$), для суточной калибровки рН-метра использовали пять буферных растворов [1,68 - 3,56 - 4,01 - 6,86 - 9,18]. Для предварительной обработки образцов использовали агитационную муфельную печь СНОЛ 220 v, 50 Hz 3.0 KW 900 °C. Все образцы и соли взвешивали на аналитических весах GR-202 A&D с максимальной чувствительностью 10^{-5} г.

Концентрацию стабильного изотопа иттрия определяли с помощью АЗ-III стандартным спектрофотометрическим методом ($l = 1$ мл, $\lambda = 650$ нм) на UV-2600 UV-VIS спектрофотометре SHIMADZU и дважды проверяли на эмиссионном ICP-OES спектрометре ICPE-9000 SHIMADZU, концентрацию стабильного изотопа стронция определяли на эмиссионном спектрометре ICPE-9000 SHIMADZU. ESI-MS спектрометрию отрицательных ионов определяли с помощью Shimadzu Nexera X2 LCMS-9030, XRD проводили с помощью рентгеновского дифрактометра

Shimadzu labX XRD 6000. Инфракрасная спектроскопия с полным отражением ATR-FTIR проводилась с помощью аналитического оборудования FT-801 Simex.

Активности изотопов ^{90}Sr и ^{90}Y в исходном растворе определяли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре Quantulus 1220 (PerkinElmer), геометрия измерения 4л, с погрешностью не более 10% и радиометре А-85 с пластиковым сцинтиллятором (эффективность счета 25%, погрешность измерения при выбранном времени экспозиции не более 5%).

3.2 Растворение оксида иттрия и кинетика растворения

Хорошо известно, что радиоактивный иттрий и стабильный иттрий имеют одинаковое химическое поведение. Все предварительные эксперименты проводились с использованием стабильного иттрия для изучения поведения иттрия в карбонатно-щелочной среде. Растворение и кинетика растворения иттрия были исследованы в различных карбонатно-щелочных растворах Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, кинетические эксперименты проводились в пенициллиновом флаконе объёмом 25 мл в течение 120 минут с 20 мл каждого карбонатно-щелочного раствора. Навеску 0,03 г Y_2O_3 прессовали под давлением 50 кг/см^2 с помощью гидравлического пресса в диск (диаметром 6 мм и толщиной 0,4 мм) для получения постоянной площади поверхности. Площадь поверхности (S) диска Y_2O_3 рассчитывается по уравнениям (3.1 и 3.2).

$$S = 2 r^2 + 2 r h \quad (3.1)$$

$$S = 2 r (r + h) \quad (3.2)$$

3.3 Эксперименты по экстракции, реэкстракции и регенерации экстрагента

Эксперименты по экстракции проводили следующим образом: по 0,8 мл водной и органической фазы помещали в центрифужную полипропиленовую пробирку объёмом 2 мл, затем перемешивали двухфазные системы при $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин (достаточно для полного равновесия, что подтверждено в наших

предварительных экспериментах). Эксперимент по рекстракции иттрия проводился так же, как экстракционный эксперимент, в качестве рекстрагентов были выбраны растворы кислот: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , уксусная кислота и щавелевая кислота. 0,8 мл органической фазы контактировали с 0,8 мл раствора кислоты (встряхивали при 21 ± 1 °C в течение 10 мин), на этапах экстракции и разделения фаз двухфазную систему центрифугировали при 3000 об/мин в течение 5 мин. Исследования рециркуляции проводились непосредственно без дополнительной очистки с использованием (HNO_3 , HCl и H_2SO_4). Коэффициенты распределения (D), процент экстракции (%E), коэффициент разделения (SF) и коэффициент очистки (%st) были рассчитаны следующим образом:

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} = \frac{C_i - C_{\text{aq}}}{C_{\text{aq}}} \quad (3.3)$$

$$\%E = \frac{C_{\text{org}}}{C_i} \quad (3.4)$$

$$\text{SF} = \frac{D_1}{D_2} \quad (3.5)$$

$$\%st = \frac{C_f}{C_{\text{org}}} \times 100 \quad (3.6)$$

где C_{org} и C_{aq} - концентрация металлов после экстракции в органической и водной фазах, D_1 и D_2 - коэффициенты распределения металлов 1 и 2, C_f - концентрация металлов в водной фазе, а C_i - концентрация металлов в органической фазе. Все эксперименты по экстракции проводились не менее, чем в двух параллельных опытах, данные представлены в виде средних значений.

ГЛАВА 4: Растворимость оксида иттрия в карбонатных средах

4.1 Исследование растворимости Y (III) в карбонатных средах

Растворимость Y_2O_3 в карбонатных средах Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ исследовалась при комнатной температуре в течение 24 часов, в целом растворимость Y(III) убывала в таком порядке $(NH_4)_2CO_3 > Na_2CO_3 > K_2CO_3$. В растворе 3 моль/л $(NH_4)_2CO_3$ растворился весь образец Y_2O_3 . Это означает, что растворимость Y(III) намного выше, чем 8,8 г/л. Растворимость Y(III) в 1 моль/л Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ составляет 1,4, 0,9 и 2,8 г/л соответственно. Таблица 4.1 представляет собой сравнение растворимости Y(III) в данной работе и в литературных исследованиях [88,89].

Таблица 4.1: Растворимость Y(III) г/л в карбонатной среде

С, моль/л	Na_2CO_3		K_2CO_3		$(NH_4)_2CO_3$	
	Литература	работа	Литература	работа	Литература	работа
0,5	0,22[88]	--	0,27[88]	--	0,11[88] 1,05[89]	--
1	2,24[88]	1,7	3,12[88]	0,96	0,15[88] 2,35[89]	2,8
1,5	2,93[88]	--	--	--	--	--
2	--	4,9	15,86[88]	1,4	4,52[89]	8,2
2,5	--	--	16,65[88]	--	--	--
3	--	6,9	>18,88[88]	6,15	5,55[89]	8,8

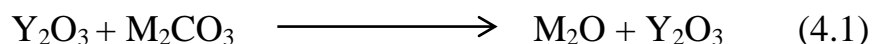
4.2 Растворимость Y(III) в карбонатной среде после щелочного спекания

Прокаливание почвы при высокой температуре 550 °С и в течение длительного времени (24 часа) является предварительной обработкой перед процессом выделения и определения ^{90}Sr в образцах почвы [83]. В качестве

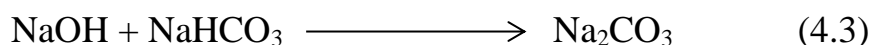
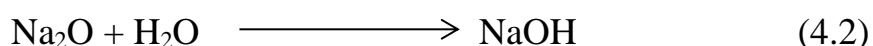
предварительного эксперимента была изучена растворимость $Y(III)$ в виде Y_2O_3 после щелочного спекания с использованием различных выщелачивающих агентов. Для спекания использовались $NaOH$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $NaOH/Na_2CO_3$, Na_2CO_3/K_2CO_3 . В Таблица 4.2 приведены температуры плавления выбранных щелочных солей для нашего исследования. После 1 часа прокаливания при температуре плавления проводили процесс выщелачивания с использованием различных выщелачивающих агентов (H_2O , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$). В качестве выщелачивающего агента использовалась вода - для уменьшения использования химических и вредных побочных продуктов, в воде выщелачивание $Y(III)$ довольно низкое, это может быть связано с превращением карбоната при высокой температуре в оксид (Ур. 4.1), который впоследствии превращается в гидроксид в водной среде (Ур. 4.2), поэтому в качестве выщелачивающего агента для образования Na_2CO_3 использовали $NaHCO_3$ (Ур. 4.3).

Таблица 4.2: Температуры плавления выбранных щелочных солей

Щелочная солевая смесь	Массовое соотношение	Температура плавления °C
$NaOH$	--	350 °C
Na_2CO_3	--	851 °C
K_2CO_3		891 °C
$NaOH - Na_2CO_3$	50:50	264 °C [90]
$Na_2CO_3 - K_2CO_3$	50:50	<600 °C [90]

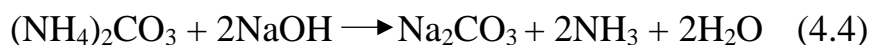


M: Na, K



4.2.1 Извлечение Y(III) после спекания с NaOH в течение 1 часа при 350 °C

Были использованы два весовых соотношения Y(III)/NaOH: (1:4 и 1:10). Только 43,75% Y(III) было растворено (NH₄)₂CO₃ в случае соотношения 1:4, что может быть связано с образованием Na₂CO₃ по (Ур. 4.4). Остальные выщелачивающие агенты не растворяют Y(III) из-за образования нерастворимого комплекса Y(OH)₃ (Ур. 4.4 и 4.5). В случае соотношения 1:10 Y(III) не растворяется; это может быть связано с тем, что увеличение доли NaOH приводит к образованию тугоплавких материалов.



4.2.2 Извлечение Y(III) после спекания с Na₂CO₃ в течение 1 часа при 900 °C

Соотношение Y(III)/Na₂CO₃ 1:10 использовали при 900 °C, в результате 15,4% и 16,9% Y(III) были растворены и выщелочены растворами NaHCO₃ и (NH₄)₂CO₃ соответственно (Таблица 4.3). Соли Na₂CO₃ и K₂CO₃ обладают способностью к образованию гидроксида иттрия (Ур. 4.1 - 4.5).

Таблица 4.3: Спекание с Na₂CO₃ в течение 1 часа при 900 °C

Выщелачивающий агент	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Y(III) %	15.4	--	--	16.9

4.2.3 Извлечение Y(III) после спекания с NaOH/Na₂CO₃

в течение 1 часа при 300 °C

В Таблица 4.4 показана растворимость Y(III) после спекания со смесью Y(III)/NaOH/Na₂CO₃, в весовом соотношении 1:5:5 при 300 °C в течение 1 часа. Только (NH₄)₂CO₃ обладает способностью растворять Y₂O₃ после спекания (99.3%

Y(III)). Остальные выщелачивающие агенты не позволяют выделить Y(III) из-за образования гидроксида Y(OH)₃ (Ур. 4.4 и 4.5).

Таблица 4.4: Спекание с NaOH/Na₂CO₃ в течение 1 часа при 300 °С

Выщелачивающий агент	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Y(III) %	--	--	--	99,3

4.2.4 Извлечение Y(III) после спекания с Na₂CO₃/K₂CO₃

в течение 1 часа при 600 °С

Температура плавления эвтектической смеси Na₂CO₃/K₂CO₃ меньше 600 °С, что может снизить вероятность образования гидроксида (Ур. 4.2). В Таблица 4.5 показана растворимость Y(III) после спекания со смесью Y(III)/Na₂CO₃/K₂CO₃ в весовом соотношении 1:5:5 при 600 °С в течение 1 часа. NaHCO₃ и (NH₄)₂CO₃ полностью растворяют весь Y(III): около 99.7% и 99.5% (Ур. 4.4 и 4.5). Na₂CO₃ и K₂CO₃ растворяют 38.4% и 22%, соответственно.

Таблица 4.5: Спекание с Na₂CO₃/K₂CO₃ в течение 1 часа при 600 °С

Выщелачивающий агент	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Y(III) %	99,7	38,4	22	99,5

4.2.5 Выщелачивание оксида иттрия карбонатными растворами при комнатной температуре

Выщелачивание оксида иттрия изучали при комнатной температуре в отсутствие и в присутствии основного компонента почвы (глинозема и кремнезема). В качестве выщелачивающего агента использовали 0,8 моль/л NaHCO₃, 1 моль/л Na₂CO₃, 1 моль/л K₂CO₃ и 1 моль/л (NH₄)₂CO₃. Na₂CO₃ и (NH₄)₂CO₃ извлекли весь Y(III) в образце (1,07 и 0,98 г/л соответственно), 0,8 г/л Y(III) было выделено в K₂CO₃, но только 0,5 г/л Y(III) - в NaHCO₃. В присутствии Al₂O₃ 0,86 г/л и 0,89 г/л

были извлечены в раствор 1 моль/л K_2CO_3 и 1 моль/л $(NH_4)_2CO_3$, соответственно. $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 слабо извлекают иттрий в присутствии Al_2O_3 и $NaSiO_3$, только $(NH_4)_2CO_3$ обладает хорошим извлечением во всех условиях. Низкое извлечение иттрия может быть связано с адсорбцией иттрия на Al_2O_3 и $NaSiO_3$ (Таблица 4.6).

Таблица 4.6: Влияние алюминия и кремния на извлечение Y(III) при комнатной температуре

	$NaHCO_3$			Na_2CO_3			K_2CO_3			$(NH_4)_2CO_3$		
	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$
Y(III) г/л	0,5	0,3	0,2	1,1	0,3	0,2	0,9	0,9	0,0	1,0	0,9	0,11

4.2.6 Извлечение Y(III) из щелочных сред после спекания

в присутствии Al_2O_3 и $NaSiO_3$

Извлечение Y(III) после спекания проводилось с использованием двух различных щелочных смесей при их температуре плавления:

4.2.6.1 Извлечение Y(III) после спекания с Na_2CO_3 / K_2CO_3 при 600 °С

В Таблица 4.7 показана растворимость Y(III) после спекания смеси Y(III)/ Na_2CO_3 / K_2CO_3 в весовом соотношении 1: 5: 5 при 600 °С в течение 1 часа в присутствии Al_2O_3 и $NaSiO_3$ по отдельности. В присутствии Al_2O_3 , $NaHCO_3$ и K_2CO_3 извлекается весь Y(III), но только 0,63 г/л Y(III) было извлечено с Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$. С другой стороны, в присутствии $NaSiO_3$ только в $(NH_4)_2CO_3$ извлекается 0,86 г/л иттрия.

Таблица 4.7: Извлечение Y(III) после спекания с Na_2CO_3 / K_2CO_3 при 600 °С

	$NaHCO_3$			Na_2CO_3			K_2CO_3			$(NH_4)_2CO_3$		
	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$	-	Al_2O_3	$NaSiO_3$
Y(III) г/л	1,1	1,0	0,2	1,1	0,6	0,1	1,0	0,9	0,1	1,0	0,6	0,9

4.2.6.2 Извлечение Y(III) после спекания с NaOH/ Na₂CO₃ при 300 °С

Также в присутствии Al₂O₃ и NaSiO₃ была изучена растворимость Y(III) после спекания со смесью Y(III)/NaOH/Na₂CO₃ в весовом соотношении 1: 5: 5 при 300 °С в течение 1 часа. Только 0,61 г/л Y(III) было извлечено в присутствии Al₂O₃ с помощью (NH₄)₂CO₃. Низкое извлечение Y(III) может быть связано с образованием гидроксида Y(III) и высокой адсорбирующей способностью Al₂O₃ и SiO₂ (Таблица 4.8).

Таблица 4.8: Извлечение Y(III) после спекания с NaOH/Na₂CO₃ при 300 °С

	NaHCO ₃			Na ₂ CO ₃			K ₂ CO ₃			(NH ₄) ₂ CO ₃		
	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃	-	Al ₂ O ₃	NaSiO ₃
Y(III) г/л	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	1,3	0,6	0,2

4.2.6.3 Извлечение Y(III) при совместном присутствии Al₂O₃ и NaSiO₃

после спекания с Na₂CO₃/ K₂CO₃ при 600 °С

Извлечение Y(III) после спекания с Na₂CO₃/ K₂CO₃ при 600 °С проводилось в совместном присутствии Al₂O₃ и SiO₂ с использованием пяти выщелачивающих агентов (0,8 моль/л NaHCO₃, 2 моль/л Na₂CO₃, 2 моль/л K₂CO₃, 2 моль/л (NH₄)₂CO₃ и 2 моль/л K₂CO₃/2 моль/л (NH₄)₂CO₃). Было извлечено 0,32, 0,74, 0,25 г/л Y(III) в NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃ и K₂CO₃/(NH₄)₂CO₃ соответственно (Таблица 4.9).

Таблица 4.9: Извлечение Y(III) после спекания с Na₂CO₃/K₂CO₃ при 600 °С

Выщелачивающий агент	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃
Y(III) г/л	0,34	0	0	0,74	0,25

4.2.7 Исследование адсорбции карбоната Y(III) на Al₂O₃ и SiO₂

После полного растворения Y₂O₃ в 1 моль/л K₂CO₃ были проведены адсорбционные эксперименты с использованием Al₂O₃ и SiO₂ (силикагель). На

Рисунок 4.1 демонстрирует высокую адсорбционную способность SiO_2 (92%) и Al_2O_3 (59%). Высокая адсорбционная способность как Al_2O_3 , так и SiO_2 может снижать извлечение Y(III) из твердых проб.

4.3 Исследование кинетики растворения Y_2O_3

Кинетика растворения оксидов иттрия имеет большое практическое значение при извлечении металлов. Кинетические исследования растворимости Y_2O_3 проводились с использованием различных щелочных агентов. Эксперименты проводились с использованием 20 мл каждого щелочного агента во флаконе объёмом 25 мл. Рисунок 4.2 и Таблица 4.10 показывают растворимость Y(III) и скорость растворения (V), $\text{г/с}\cdot\text{м}^2$, двумя методами (метод двух точек и линейная подгонка), в целом в 1 моль/л NaHCO_3 самая низкая растворимость иттрия - 0,5 г/л и скорость растворения 0,071 $\text{г/с}\cdot\text{м}^2$. В 2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворимость и скорость растворения 8,2 г/л и 0,622 $\text{г/с}\cdot\text{м}^2$, в 1 моль/л Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворимость составила 1,7, 0,9, 2,8 г/л, а скорость растворения - 0,213, 0,262, 0,243 $\text{г/с}\cdot\text{м}^2$, соответственно. Кроме того, в 2 моль/л Na_2CO_3 и K_2CO_3 растворимость составила 4,9, 1,4 г/л, а скорость растворения 0,430, 0,458 $\text{г/с}\cdot\text{м}^2$, соответственно.

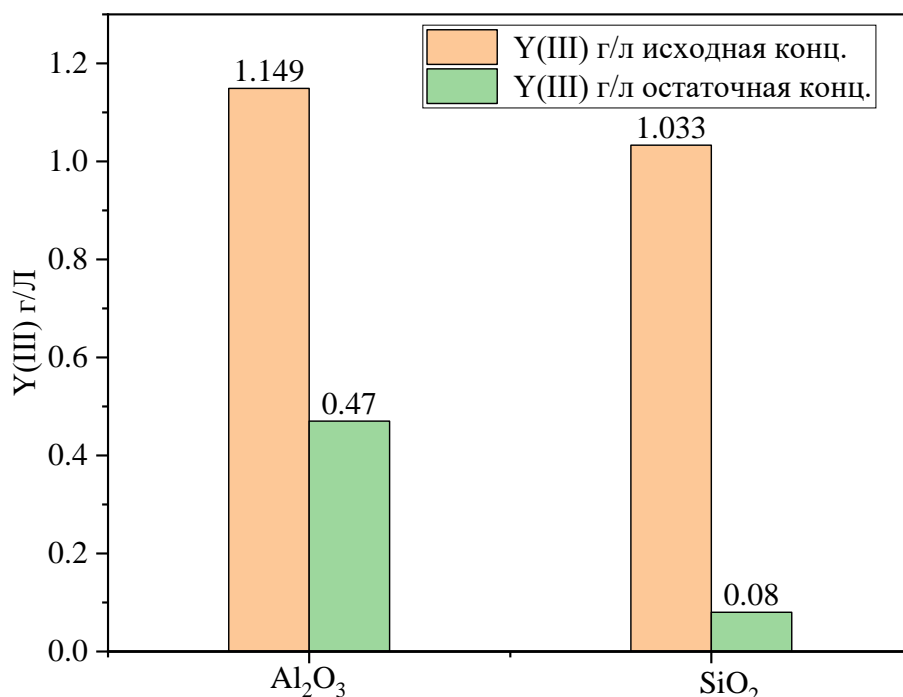


Рисунок 4.1: Адсорбция карбоната Y(III) в присутствии Al_2O_3 и SiO_2 (силикагель)

Таблица 4.10: Исследование растворимости и кинетики растворения иттрия с помощью различных щелочных агентов

Щелочной агент	Y(III) Растворимость г/л	(V) г/с·м ²	(V) г/с·м ² Из (origin) линейная подгонка
1 моль/л NaHCO ₃	0,5 ± 0,04	0,07 ± 0,02	0,06 ± 0,02
1 моль/л Na ₂ CO ₃	1,7 ± 0,02	0,21 ± 0,03	0,24 ± 0,02
2 моль/л Na ₂ CO ₃	4,9 ± 0,10	0,43 ± 0,01	0,44 ± 0,01
1 моль/л K ₂ CO ₃	0,9 ± 0,03	0,26 ± 0,02	0,28 ± 0,01
2 моль/л K ₂ CO ₃	1,4 ± 0,03	0,46 ± 0,01	0,47 ± 0,01
1 моль/л (NH ₄) ₂ CO ₃	2,8 ± 0,18	0,24 ± 0,03	0,27 ± 0,02
2 моль/л (NH ₄) ₂ CO ₃	8,2 ± 1,01	0,62 ± 0,02	0,61 ± 0,02

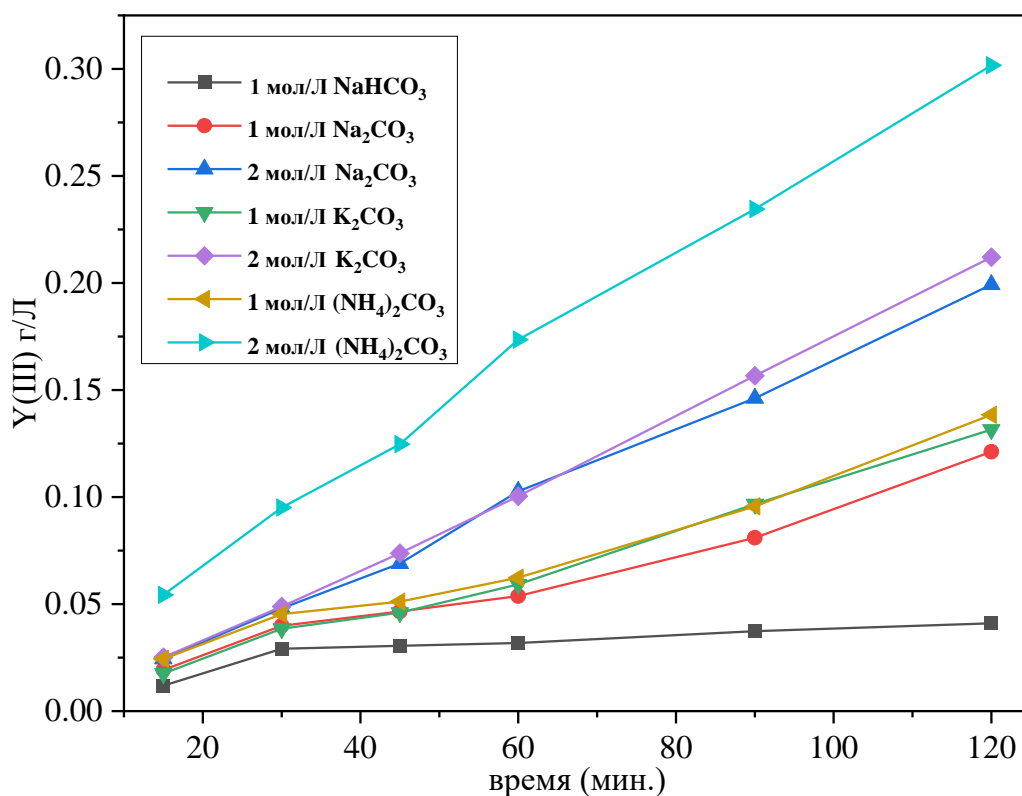


Рисунок 4.2: Скорость растворения Y(III) в различных щелочных средах за 120 мин, диск 0,03 г Y₂O₃

4.4 Заключение к Главе 4

В качестве предварительных экспериментов для определения стронция-90 по его дочернему изотопу иттрия-90 были изучены растворимость и извлечение стабильного иттрия в щелочной среде при различных условиях (комнатная температура, спекание). При комнатной температуре Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ имеют значительно большую способность к растворению $\text{Y}(\text{III})$, чем K_2CO_3 . Для процесса спекания использовались различные щелочные соли, температура спекания выбиралась по их точкам плавления. Из-за образования гидроксидной формы иттрия в случае NaOH и Na_2CO_3 и высокой температуры спекания с Na_2CO_3 и K_2CO_3 , эвтектическая смесь $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ лучше подходит для растворения и извлечения иттрия. Эвтектическая смесь $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ имеет самую низкую температуру плавления и высокую растворяющую способность. Около 99% $\text{Y}(\text{III})$ выщелачивается с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, но $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ проявляет значительную способность к растворению и извлечению иттрия в большинстве условий, кроме того, температура спекания 600 °C будет эффективной для удаления всей органики из образца почвы. Извлечение иттрия после спекания изучалось в присутствии глинозема и силиката, извлечение иттрия после спекания с эвтектической смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ показывает хорошее извлечение иттрия в большинстве условий, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ извлекает иттрия около 74% при одновременном присутствии глинозема и силиката.

Скорость растворения оксидов иттрия имеет большое практическое значение при извлечении металлов. Хотя все щелочные агенты имеют очень разную растворимость, но скорости растворения гораздо ближе по значениям друг к другу: 2 моль/л Na_2CO_3 и K_2CO_3 демонстрируют растворимость 4,9 и 1,4 г/л, а скорости растворения составляют 0,430, 0,458 г/с·м² соответственно. В случае 1 моль/л Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворимости 1,7, 0,9 и 2,8 г/л, однако в 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ почти такая же скорость растворения - 0,243 г/с·м².

ГЛАВА 5: Жидкостная экстракция Y(III) и разделение Y/Sr

Жидкостная экстракция - это процесс, используемый для разделения металлов на основе их распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. Он обычно используется для выделения, очистки и концентрации металлов из раствора. Процесс включает в себя перенос растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу. Фазами обычно являются вода и органический растворитель.

5.1 Жидкостная экстракция Y(III) и разделение Y/Sr

В данном исследовании было проведено систематическое изучение экстракции растворителями для извлечения и разделения пары иттрий - стронций в карбонатной среде. Основным преимуществом карбонатной среды является меньшая коррозионная активность и отсутствие опасных побочных продуктов, что позволяет избежать трудностей в обращении и сопутствующих опасностей классической кислотной пробоподготовки и экстракции [91]. Поскольку, насколько нам известно, данные об экстракции иттрия из карбонатных сред ограничены, мы проверили различные хелатирующие лиганды для экстракции иттрия из карбонатных сред: 8-гидроксихинолин (8ГХ), используемый для экстракции и разделения РЗЭ [92–95], 2,3-дигидроксиафталин (2,3ДГН) и различные дигидрокси-ароматические лиганды. Четвертичный карбонат аммония (метилтриоктиламмония карбонат, МТООАК) был использован для экстракции Y(III) из карбонатных сред и в качестве синергетной добавки к хелатирующим лигандам [96].

5.1.1 Экстракция иттрия и разделение Y/Sr с использованием

8-гидроксихинолина

5.1.1.1 Влияние растворителей на экстракцию иттрия с использованием 8ГХ

Существует распространенное заблуждение, что растворитель выступает

лишь в качестве среды для экстрагента в процессе экстракции, однако он может оказывать существенное влияние на значения коэффициентов распределения D . Физические характеристики растворителя, такие как плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и факторы растворимости, оказывают влияние на экстракцию металла в органическую фазу [97–99]. Мы изучили экстракцию иттрия из Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с помощью растворов 8ГХ в различных растворителях: толуол, бутилацетат (BuAc), 2-нитротолуол, 1,2-дихлорэтан и *o*-ксилол. В Таблица 5.1 представлены физические свойства растворителей, использованных в данной работе. BuAc и 2-нитротолуол демонстрируют быстрое разделение фаз с 0,5 моль/л K_2CO_3 и имеют высокие значения D_Y . Толуол, *o*-ксилол и 1,2-дихлорэтан склонны к образованию третьей фазы. Таким образом, BuAc и 2-нитротолуол были выбраны для дальнейших исследований экстракции 8ГХ.

Таблица 5.1: физические свойства разбавителей, использованных в данной работе

Растворитель	формула	Плотность г/см ³	диэлектрическая постоянная
толуол	C_7H_8	0,87	2,38
BuAc	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0,88	5,01
2-нитротолуол	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	1,16	27,40
1,2-дихлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,253	10,36
<i>o</i> -ксилол	C_8H_{10}	0,88	2,57

5.1.1.2 Влияние состава водной среды на экстракцию иттрия с использованием 8ГХ

Ранее нами было установлено, что $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ демонстрирует самую высокую растворимость и скорость растворения иттрия, но при экстракции иттрия коэффициенты распределения иттрия низкие и в большинстве экспериментов наблюдается образование третьей фазы. Самая низкая растворимость иттрия наблюдается в растворах K_2CO_3 , но при экстракции из него коэффициенты

распределения иттрия максимальные (8ГХ в бутилацетате или 2-нитротолуоле), за ним следует Na_2CO_3 . Поэтому K_2CO_3 был выбран для дальнейших исследований экстракции и разделения (Сильное влияние рН водного раствора на экстракцию иттрия наблюдалось при значениях рН от 10 до 13,5 для 8ГХ в 2-нитротолуоле и бутилацетате (другие параметры поддерживались постоянными: температура 21 ± 1 °С, 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л 8ГХ). D_Y постепенно увеличивается после рН 10 (поскольку у 8ГХ $pK_a = 9,9$), при рН 13 имеется максимум D_Y в 2-нитротолуоле, а при рН 13,5 имеется максимум D_Y в бутилацетате. Снижение D_Y после рН 13 может быть связано с осаждением гидроксида и вымыванием 8ГХ в водную фазу. Максимальный $\lg D_Y$ составил 2,60 и 2,03 для 2-нитротолуола и бутилацетата, соответственно Таблица 5.2).

Таблица 5.2: D_Y при экстракции 0,002 моль/л Y(III) раствором 0,02 моль/л 8ГХ из карбонатной среды

карбонатная среда	D_Y				
	толуол	BuAc	2-нитротолуол	1,2-дихлорэтан	o-ксилол
Na_2CO_3	3-я фаза	1,8	2,7	3-я фаза	3-я фаза
K_2CO_3	3-я фаза	7	18	3-я фаза	3-я фаза
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза

5.1.1.3 Влияние рН на экстракцию иттрия с помощью 8ГХ

Сильное влияние рН водного раствора на экстракцию иттрия наблюдалось при значениях рН от 10 до 13,5 для 8ГХ в 2-нитротолуоле и бутилацетате (другие параметры поддерживались постоянными: температура 21 ± 1 °С, 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л 8ГХ). D_Y постепенно увеличивается после рН 10 (поскольку у 8ГХ $pK_a = 9,9$), при рН 13 имеется максимум D_Y в 2-нитротолуоле, а при рН 13,5 имеется максимум D_Y в бутилацетате. Снижение D_Y после рН 13 может быть связано с осаждением гидроксида и вымыванием 8ГХ в водную фазу. Максимальный $\lg D_Y$ составил 2,60 и 2,03 для 2-нитротолуола и бутилацетата, соответственно (Рисунок

5.1). На Рисунок 5.1 видно, что около 23% 8ГХ перешло в водную фазу при рН 13,5, что объясняет снижение D_Y после рН 13

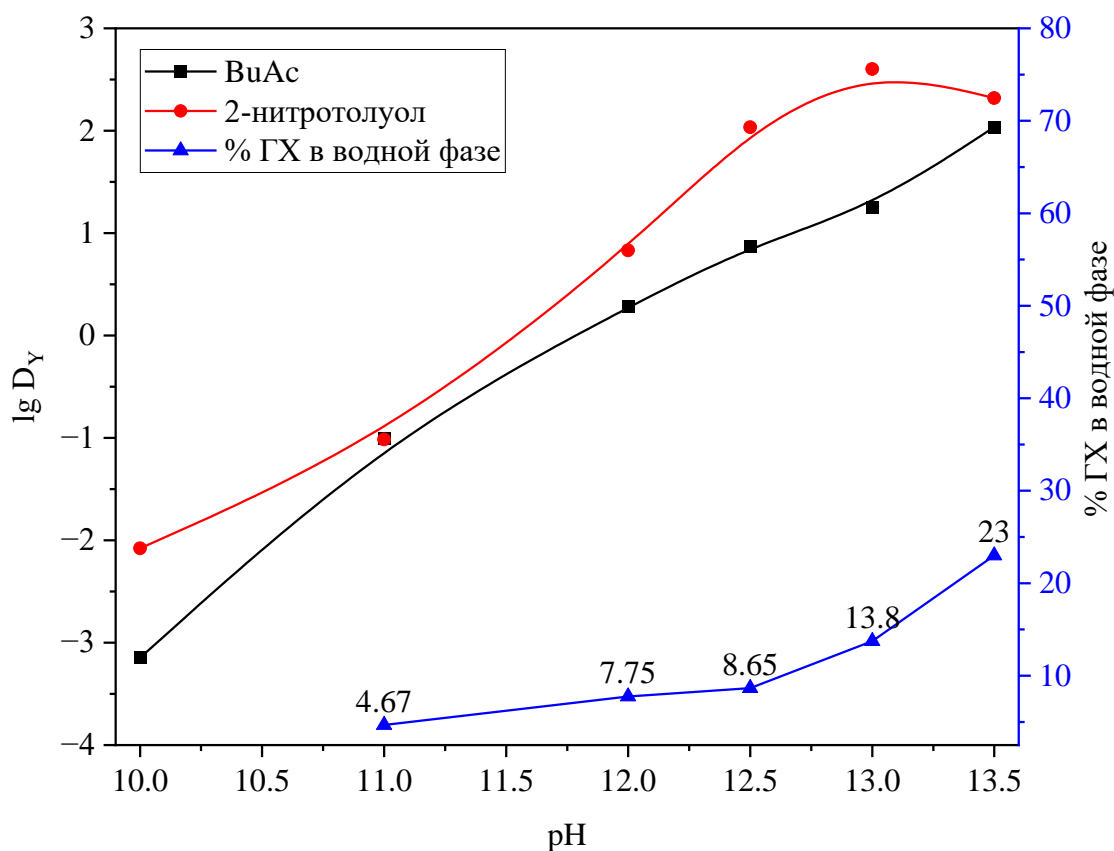


Рисунок 5.1: Влияние рН водной фазы на экстракцию иттрия 8ГХ

5.1.1.4 Изотерма экстракции иттрия с использованием 8ГХ

Изотерма экстракции была получена методом вариации соотношения фаз (В/О) и представлена в форме графика зависимости равновесной концентрации $Y(III)$ в органической фазе от равновесной концентрации в водной фазе на Рисунок 5.2. Изотерму экстракции $Y(III)$ в толуоле и BuAc проводили с использованием 0,01 моль/л 8ГХ. При максимальном насыщении молярное соотношение между иттрием и 8ГХ составляет 4,1 в 2-нитротолуоле и 4,2 в BuAc, что можно интерпретировать как экстракцию сольвата состава ML_4 (Рисунок 5.2).

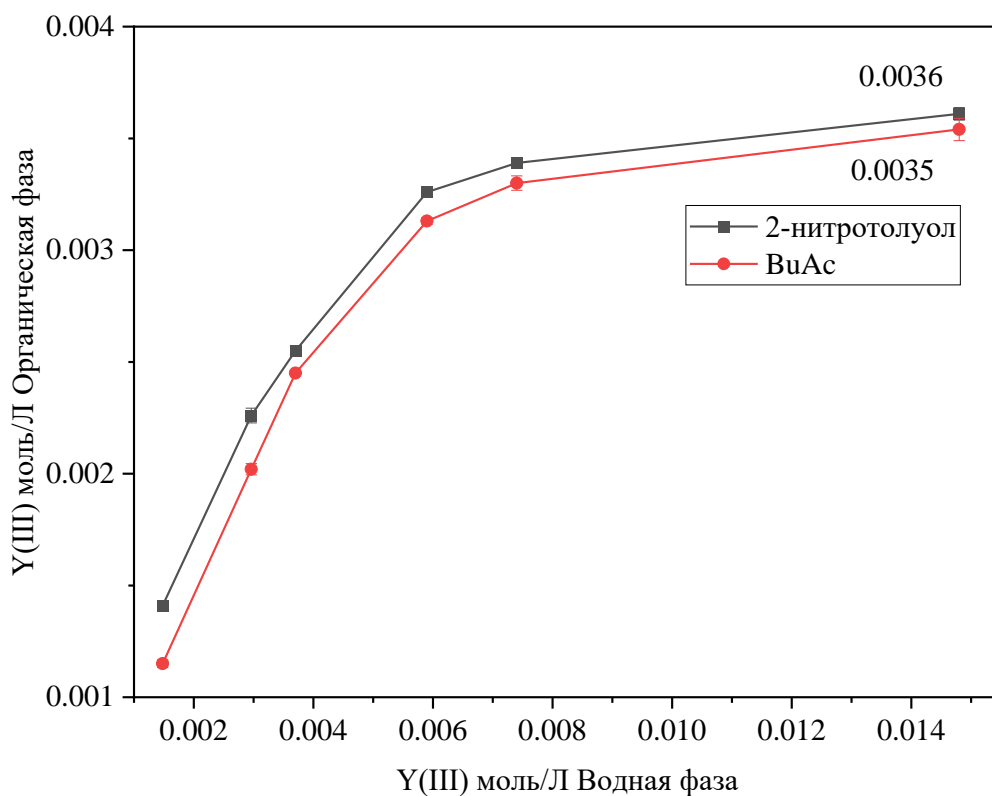


Рисунок 5.2: Изотерма экстракции Y(III) 8GX в 2-нитротолуоле и BuAc

5.1.1.5 Разделение Y/Sr с использованием 8GX

Для оценки селективности разделения Y(III) и Sr(II) в карбонатных растворах были проведены эксперименты по жидкостной экстракции. На Рисунок 5.3 показаны зависимости $D_{Y(III)}$ и $D_{Sr(II)}$ от pH при экстракции 8GX в BuAc и 2-нитротолуоле. На Рисунок 5.4 показаны аналогичные зависимости для коэффициента разделения (SF) Y/Sr. Видно, что только растворы 8GX в 2-нитротолуоле обеспечивают эффективную экстракцию иттрия и отделение его от стронция.

5.1.1.6 Растворимость 8GX в водной фазе

Очень важно контролировать распределение лиганда между фазами в процессе экстракции, поэтому мы определили концентрацию 8GX в системе BuAc/водная фаза в зависимости от pH. На Рисунок 5.5 показан УФ-спектр 8GX в органической и водной фазах: в органической фазе концентрация 8GX уменьшается с ростом pH, в

то время как в водной фазе увеличивается.

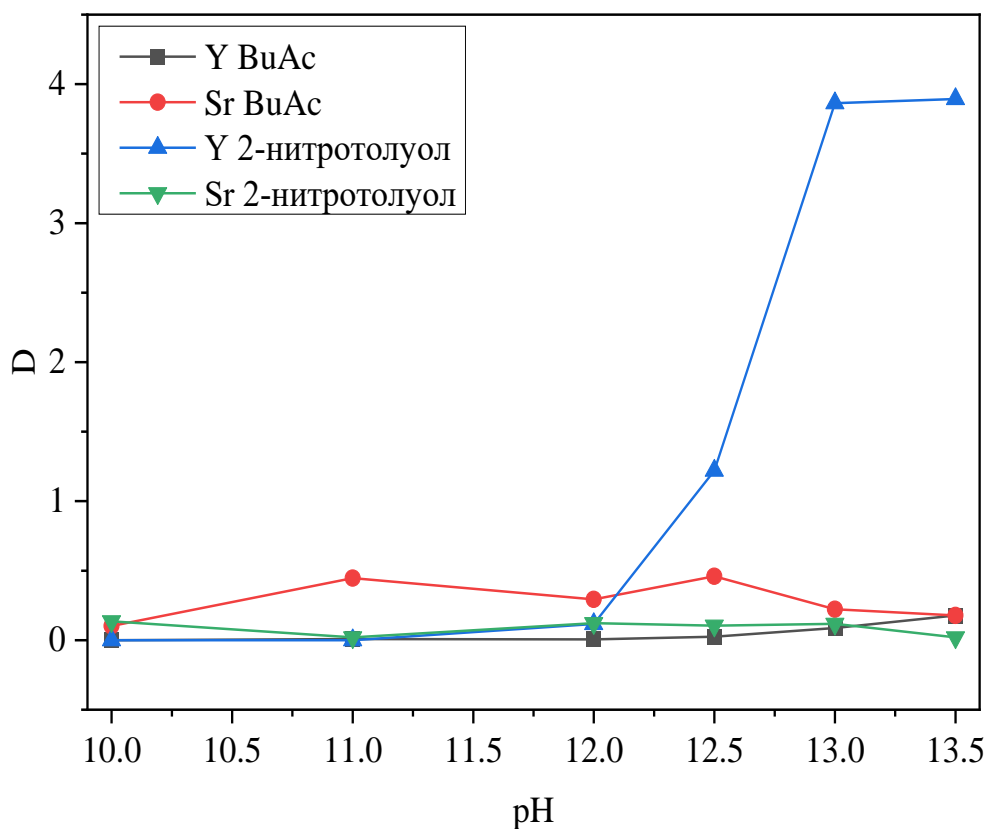


Рисунок 5.3: D_Y и D_{Sr} при экстракции 0,001 моль/л 8ГХ, 0,5 моль/л K_2CO_3 (Y(III) $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Sr(II) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

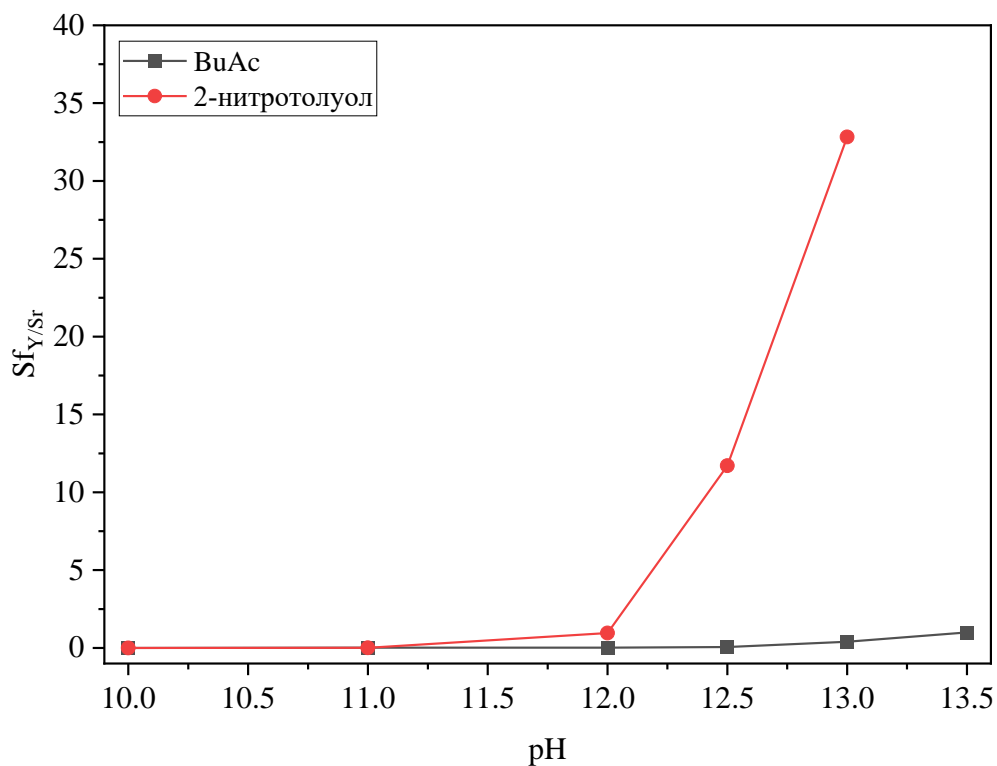


Рисунок 5.4: $Sf_{Y/Sr}$ при экстракции 0,001 моль/л 8ГХ, 0,5 моль/л K_2CO_3 (Y(III) $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Sr(II) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

На Рисунок 5.5(А) показано уменьшение интенсивности пика в спектре поглощения в ВuAc при $\lambda = 315$ нм с увеличением рН, а на Рисунок 5.5(Б) увеличение интенсивности пика в водной фазе при $\lambda = 350$ нм с увеличением рН.

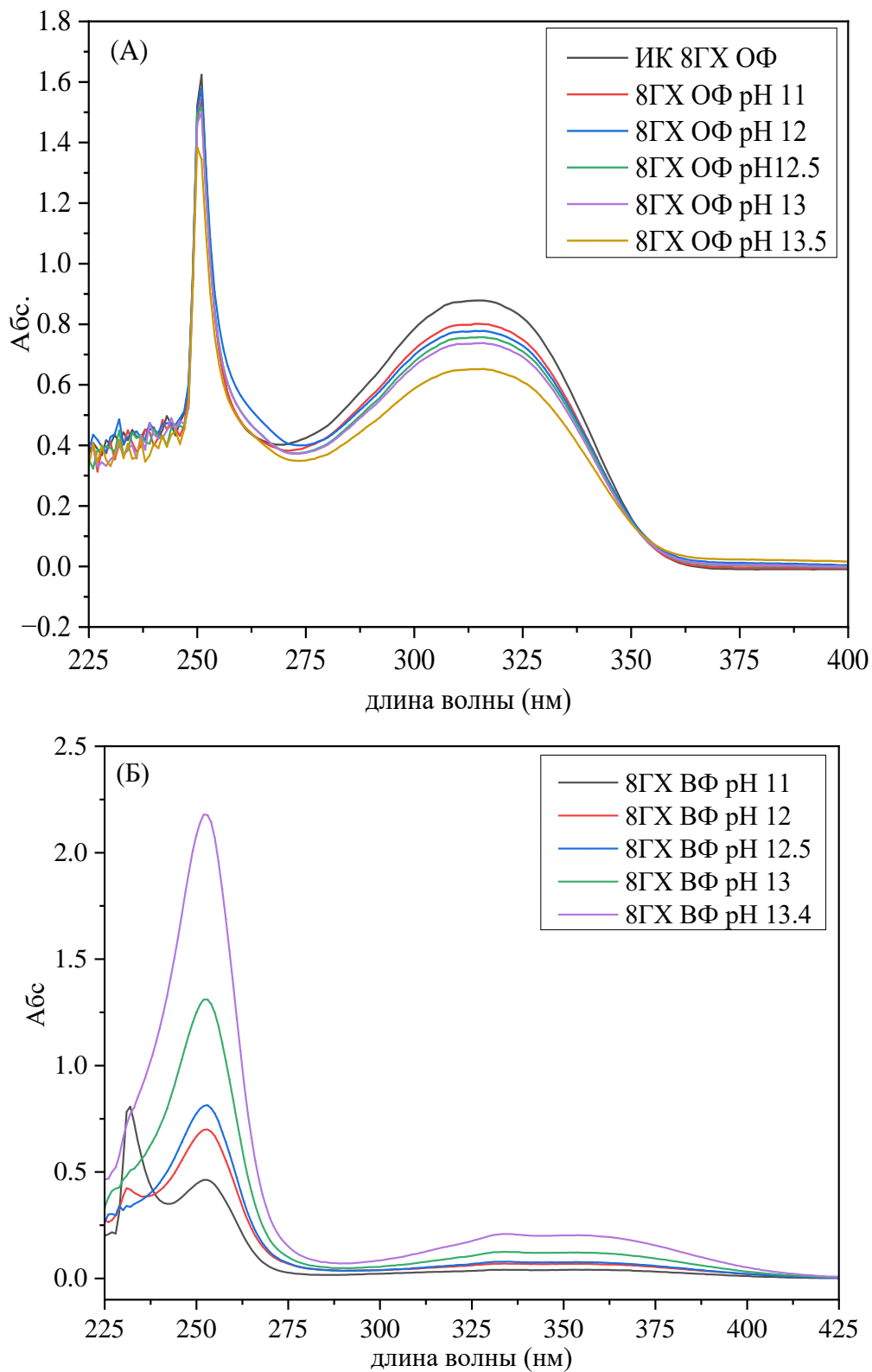


Рисунок 5.5: спектр 8ГХ в органической (А) и водной карбонатной (В) фазах после экстракции

5.1.1.7 Исследование структуры комплекса Y-8ГХ

Электрораспылительную масс-спектрографию (ESI-MS) можно рассматривать как аналитический инструмент для элементного анализа и исследования комплексообразования металлов [100–106]. Мы использовали электрораспылительную масс-спектрографию в режиме отрицательных ионов ESI-MS(-) для исследования комплексов Y-8ГХ после экстракции в растворителе BuAc. Оптимизируя параметры распыления и ионизации, чтобы избежать фрагментации комплекса, мы получили сигналы чистого лиганда 8ГХ (Рисунок 5.6А) при m/z (144,04) и сигналы различных комплексов металл-лиганд (Рисунок 5.6Б). В большинство сольватов входят атом иттрия и молекулы 8ГХ, OH⁻, CO₃²⁻, H₂O и BuAc. В одном из обнаруженных сольватов, содержащем молекулы растворителя, четко видна потеря молекулы растворителя в процессе ионизации: сольват [Y(8ГХ)₅(BuAc)₂(H₂O)CO₃]⁴⁻ имеет массу m/z (-) 279,91, а после потери разбавителя появился пик при m/z (-) 222,04, соответствующий комплексу [Y(8ГХ)₅(H₂O)CO₃]⁴⁻.

Состав экстрагируемых сольватов иттрия с 8ГХ, определенный методом ESI-MS(-) соответствует формуле ML₅ (Рисунок 5.6). Данные изотермы экстракции (Рисунок 5.2) говорят об образовании тетрасольвата ML₄, что является неплохим совпадением.

5.1.2 Экстракция иттрия и разделение Y/Sr с использованием

дигидрокси-ароматических лигандов

Для экстракции иттрия был использован ряд различных дигидрокси-ароматических лигандов, растворенных в бутилацетате, толуоле и 2-нитротолуоле.

5.1.2.1 Экстракция иттрия в зависимости от pH с использованием дигидрокси-

ароматических лигандов

Экстракция Y(III) растворами 2,3ДГН, 1,2ДГБ, 4ТБДГБ в BuAc и толуоле

проводилась в диапазоне pH 10 - 13,5. В 2,3ДГН два соседних гидроксила обладают

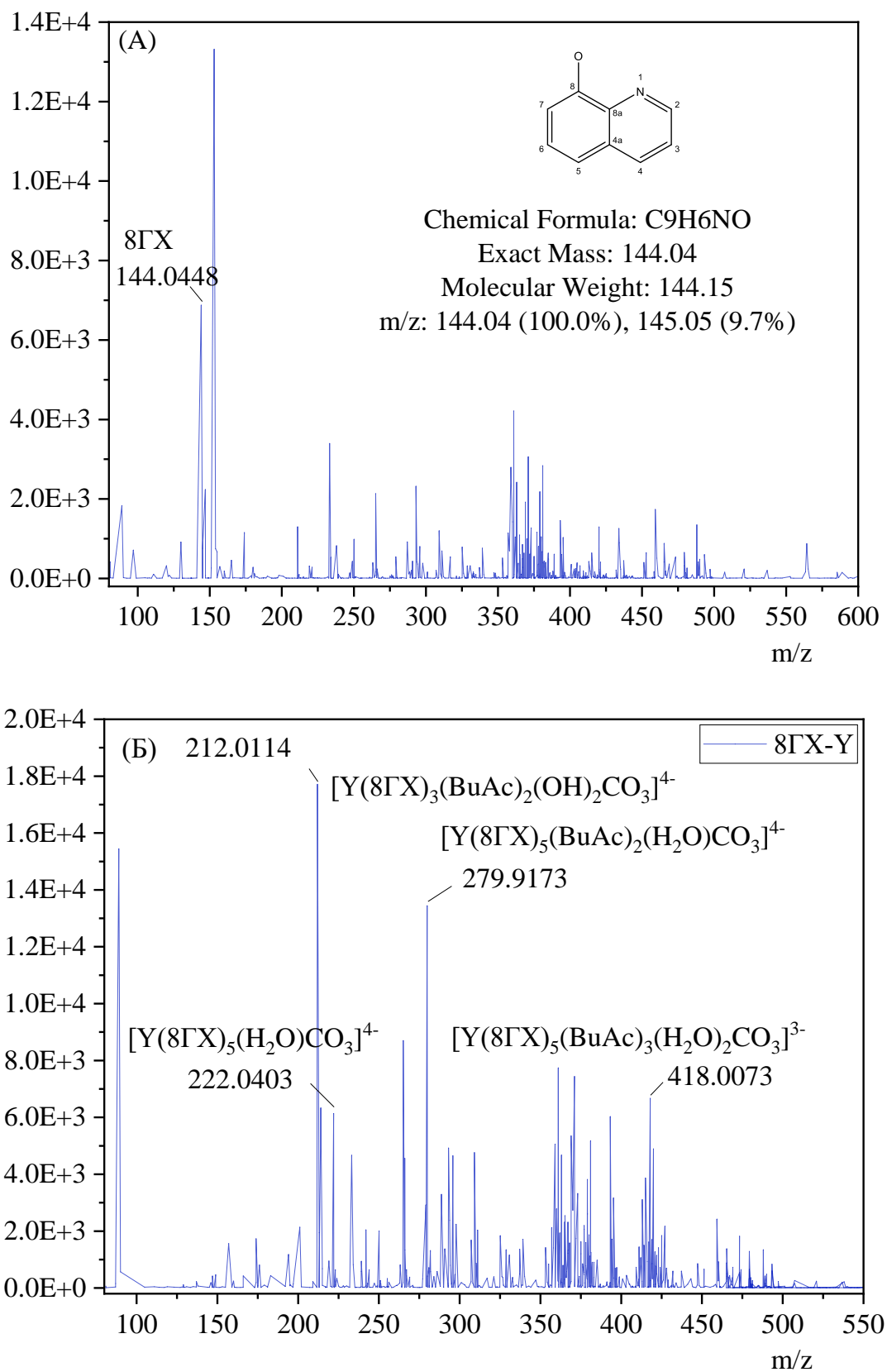
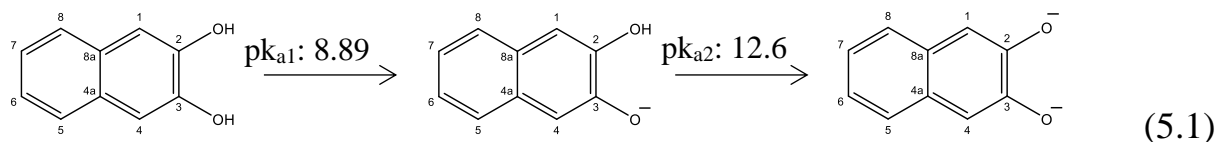


Рисунок 5.6: Масс-спектры отрицательных ионов ESI-MS(-); (A) 8GX и (B) Y-8X.

способностью к комплексообразованию с $Y(III)$, что обеспечивает самый высокий D_Y в BuAc. С увеличением pH фенольные гидроксилы 2,3ДГН начинают диссоциировать (pK_{a1} : 8.89 и pK_{a2} : 12.6, (Ур. 5.1) [107]), что способствует комплексообразованию 2,3ДГН с катионом иттрия, и повышает D_Y . С другой стороны, увеличение pH приводит к увеличению растворимости 2,3ДГН в воде и снижению концентрации в органической фазе.



Аналогичные по структуре дигидрокси-бензолы 1,2ДГБ и 4ТБДГБ тоже имеют по две соседние гидроксильные группы, но очень плохо экстрагируют иттрий, что может быть связано с низкой липофильностью 1,2ДГБ или стерическими затруднениями в 4ТБДГБ. Исследованный нами 1,1'-би-2-нафтол не экстрагирует иттрий, вероятно вследствие разобщенности его гидроксильных групп (Рисунок 5.7). На Рисунок 5.7 показано, что около 75% 2,3ДГН переходит в водную фазу при pH 13.5, что может объяснить низкую D_Y при использовании 2,3ДГН.

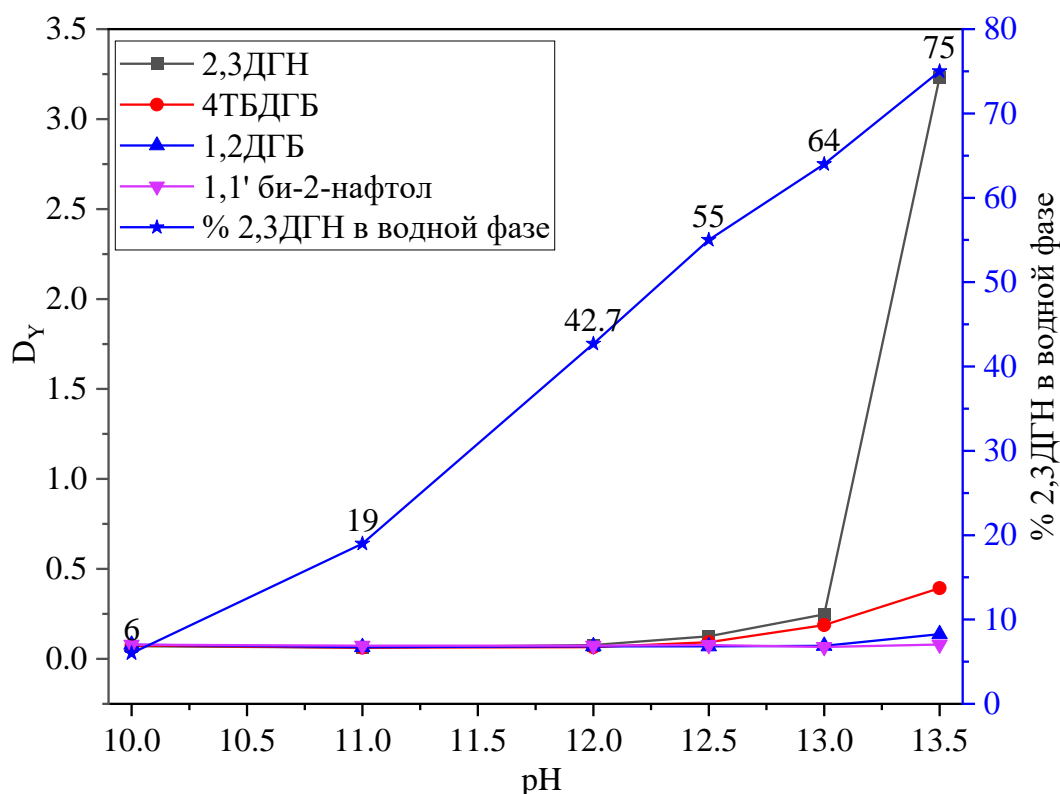
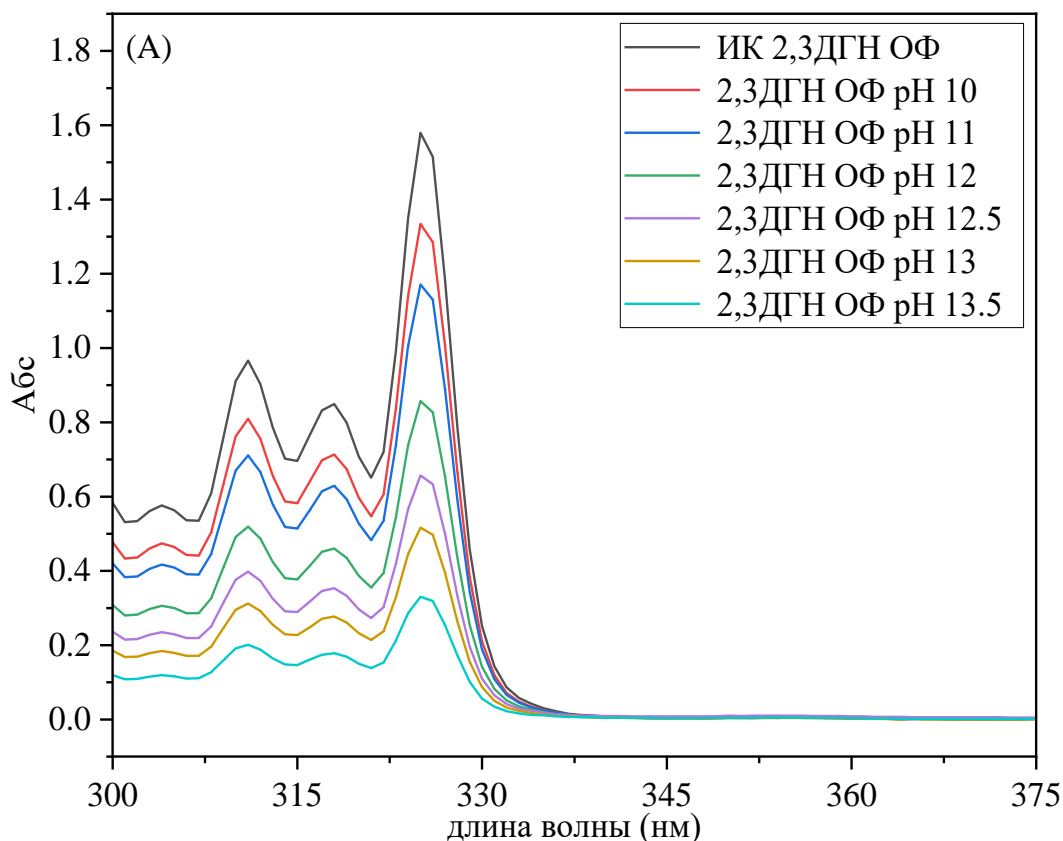


Рисунок 5.7: Экстракция иттрия 2,3ДГН, 4ТБДГБ, 1,2ДГБ и 1,1'-би-2-нафтола в BuAc, 0,001 моль/л $Y(III)$, 0,01 моль/л лиганда

5.1.2.2 Растворимость 2,3ДГН в водной фазе

Концентрацию 2,3ДГН в BuAc и в водной фазе определяли с помощью UV/VIS спектроскопии, аналогично экспериментам с 8ГХ (Рисунок 5.5).

На Рисунок 5.8 показан УФ-спектры 2,3ДГН в органической и водной фазах: в органической фазе концентрация 2,3ДГН уменьшается с ростом pH, в то время как в водной фазе увеличивается. На Рисунок 5.8(А) видно уменьшение интенсивности пика в спектре поглощения в BuAc при $\lambda = 325$ нм с увеличением pH, а как Рисунок 5.8(Б) иллюстрирует увеличение интенсивности пика при $\lambda = 337$ нм в водной фазе с увеличением pH.



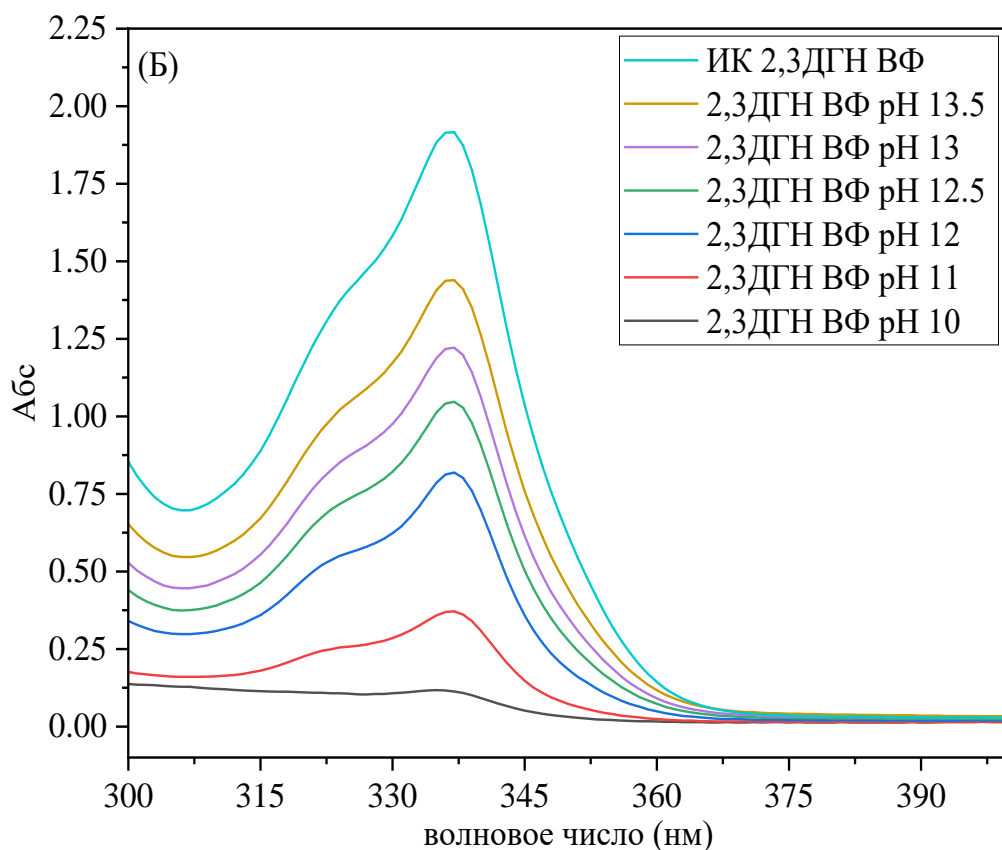


Рисунок 5.8: Спектр 2,3ДГН; (А) в BuAc, (В) в водном растворе после экстракции

5.1.2.3 Изотерма экстракции иттрия с использованием 2,3ДГН

Изотермы экстракции Y(III) растворами 0,01 моль/л 2,3ДГН в толуоле и BuAc получить не удалось по причине высокой растворимости экстрагента (2,3ДГН) в воде.

5.1.2.4 Исследование структуры комплекса Y-2,3ДГН

Для выяснения структуры Y-2,3ДГН мы сопоставили данные РФА, ESI-MS аналитических методов и данные экстракции.

Чтобы получить кристалл Y-2,3ДГН, мы провели экстракцию иттрия, используя в качестве растворителя легко летучий MeAc. После испарения растворителя и промывки, порошковый образец проанализировали методом РСА. На Рисунок 5.9 показана структура комплекса Y-2,3ДГН – она похожа на сэндвич, где Y(III) расположен между слоями 2,3ДГН.

Для исследования состава комплексов Y-2,3ДГН после экстракции в BuAc была проведена электрораспылительная ионизационно-масс-спектрометрия в режиме отрицательных ионов ESI-MS(-). Используя подходящие условия, чтобы избежать фрагментации комплекса, мы получили спектры чистого лиганда 2,3ДГН (Рисунок 5.10А) и различных комплексов металл-лиганд (Рисунок 5.10В). Основным сигналом в обоих спектрах является пик $[2,3ДГН]^-$ с $m/z(-)$ 159,04. Большинство идентифицированных сольватов иттрия состоит в основном из 2,3ДГН, анионов гидроксила, карбоната и H_2O (Рисунок 5.10В). Очень часто при ионизации сольват теряет молекулы растворителя: $[YL_2(CO_3)(H_2O)_4]^{2-}$ $m/z(-)$ 268,89, $[YL_2(BuAc)_4(CO_3)(H_2O)_3]^{2-}$ $m/z(-)$ 492,79.

Корреляция между ESI-MS(-) и порошковым РСА находится в хорошем согласии: Y(III), расположен между слоями лигандов, а молекулы растворителя и воды были потеряны во время кристаллизации.

В составе сольватов иттрия с 2,3ДГН на каждый атом металла приходится 2 – 3 молекулы экстрагента.

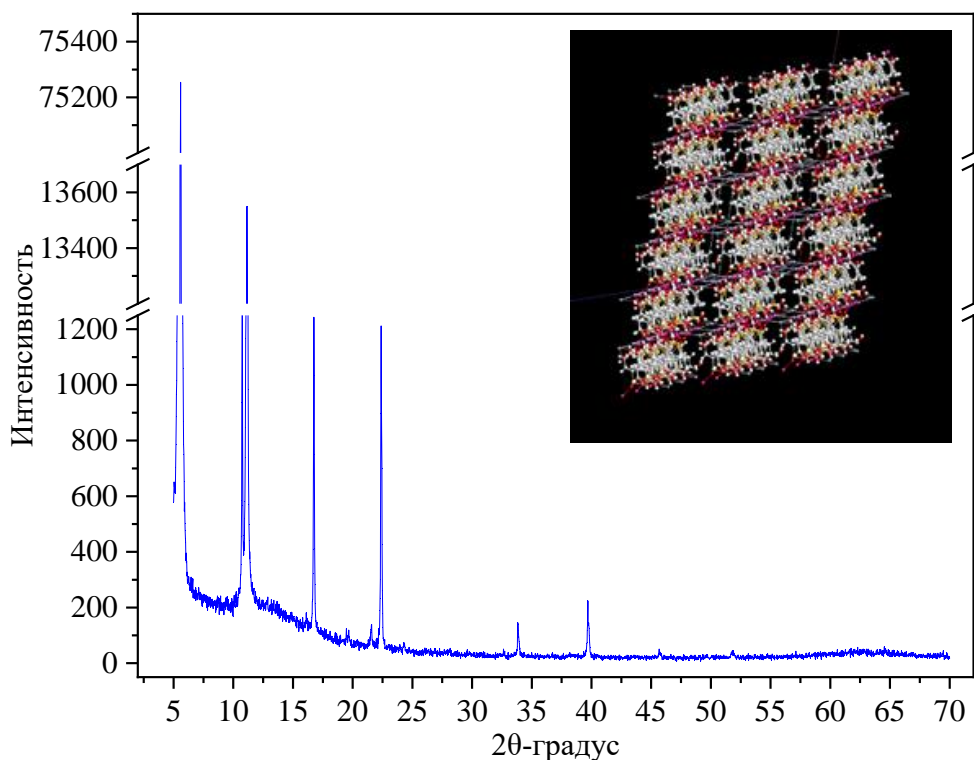


Рисунок 5.9: Структура комплекса Y-2,3ДГН по данным РСА

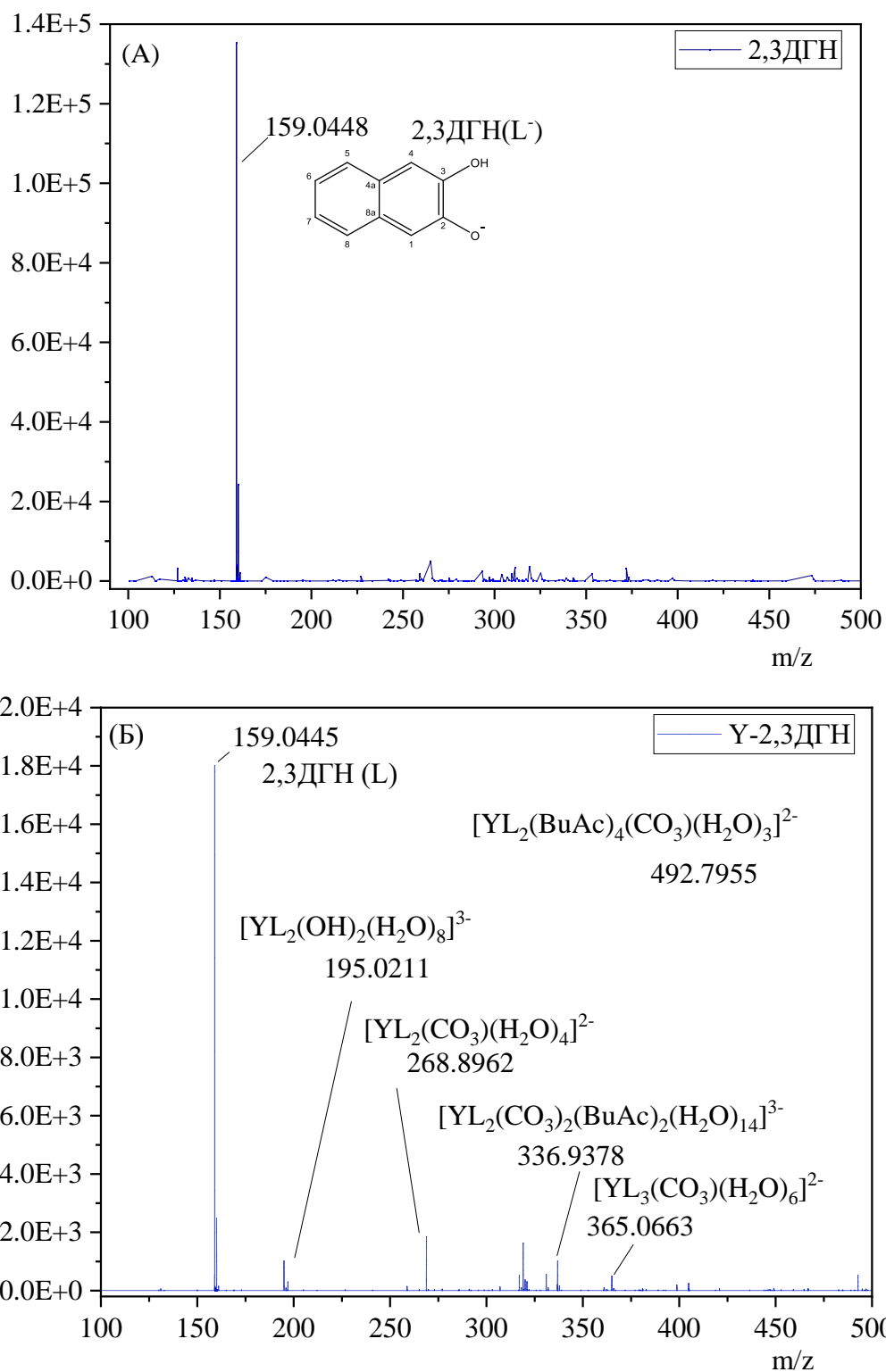
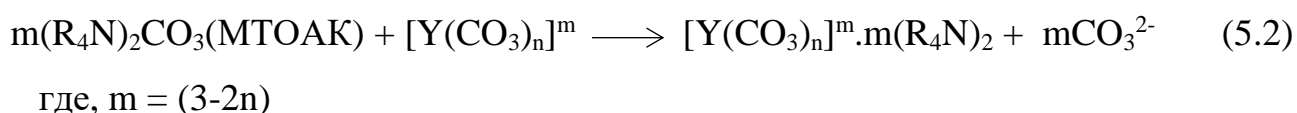


Рисунок 5.10: Масс-спектры ESI-MS(-) отрицательных ионов А) 2,3ДГН, В) Y-2,3ДГН

5.1.3 Экстракция иттрия с использованием МТОАК

Существует несколько вариантов использования четвертичных аммониевых оснований, и некоторые из них интересны в качестве ионных жидкостей. Ионные

жидкости (ИЖ) - это органические соли с низкими температурами плавления; их часто называют солями с температурой плавления ниже 100 °С. Они демонстрируют широкий спектр полезных физико-химических характеристик, таких как очень низкая летучесть, высокая термическая, химическая и электрохимическая стабильность. Метилтриоктиламмониевые соли (четвертичные аммониевые соли) нерастворимы в воде и широко используются в качестве источника противоиона при экстракции анионных комплексов металлов. В данной работе мы использовали метилтриоктиламмония карбонат (МТОАК) для экстракции иттрия из карбонатных сред. Экстракция объясняется обменом аниона карбоната МТОАК на анионные комплексы иттрия (Ур. 5.2) [108–111].



На Рисунок 5.11 показана зависимость D_Y от концентрации МТОАК в толуоле и BuAc. Значения D_Y достигают 5,09 и 1,43 при использовании 0,2 моль/л растворов МТОАК в толуоле и BuAc, соответственно.

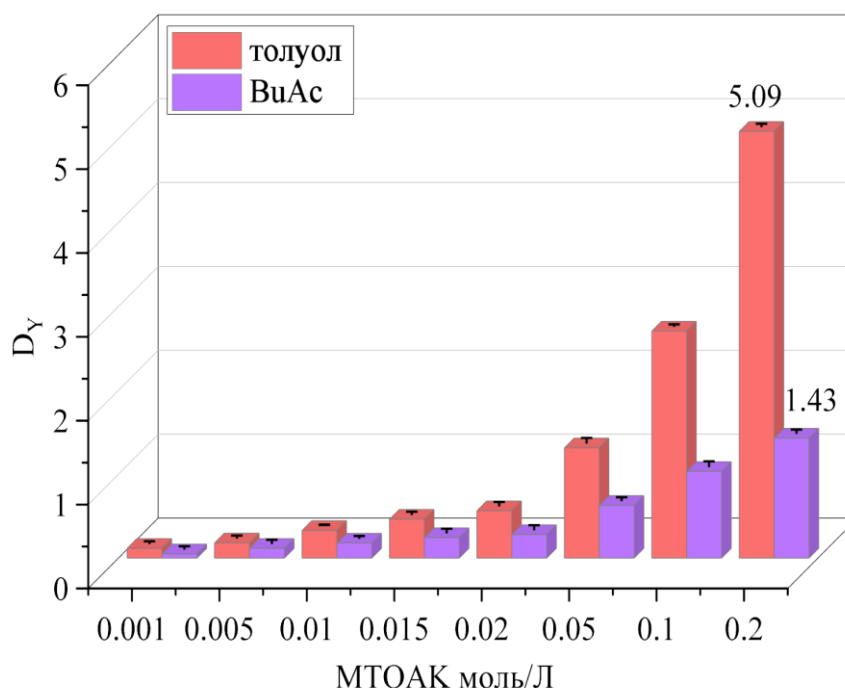
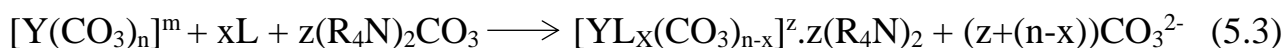


Рисунок 5.11: Зависимость D_Y от концентрации МТОАК в толуоле и BuAc; 0,001 моль/л $\text{Y}(\text{III})$, pH $13 \pm 0,1$

5.1.4 Синергетная экстракция иттрия

Нами была изучены бинарные синергетные системы для экстракции Y(III) из карбонатной среды: смеси МТОАК и различных лигандов (Таблица 5.3). В отсутствие МТОАК дигидрокси-ароматические соединения очень плохо экстрагируют иттрия, что объясняется их высокой растворимостью в воде и склонностью к образованию третьей фазы.

Механизм синергизма можно объяснить следующим образом: депротонированный лиганд образует в щелочной водной фазе анионный комплекс с Y(III), который затем взаимодействует с МТОАК, имеющим положительный заряд, и переходит в органическую фазу (т.е. экстрагируются) по (Ур. 5.3).



где $m = (3-2n)$, $z = 3-2(x+(n-x))$ и L = лиганд

При добавлении МТОАК картина меняется - на рисунке 5.12(А) и (Б) отчетливо виден рост коэффициентов распределения иттрия при экстракции смесями 2,3ДГН, 1,2ДГБ, 4ТБДГБ, 8ГХ и МТОАК в BuAc и толуоле.

Синергетный эффект с МТОАК усиливается с увеличением pH, и D_Y резко возрастает для большинства лигандов. Это связано с влиянием МТОАК на распределение лиганда между органической и водной фазами; при pH 13,5 процент вымывания 2,3ДГН в водную фазу снизился с 75% до 3,2% (Рисунок 5.13 и 5.14). Данные по влиянию МТОАК на распределение 2,3ДГН и 8ГХ между органической и водной фазами были получены с помощью UV/VIS спектроскопии и представлены на Рисунок 5.15 и Рисунок 5.16А) [112].

5.1.4.1 Оптимальное соотношение компонентов в синергетной смеси

Мы использовали метод постоянного молярного соотношения (изомолярных серий), чтобы получить более глубокое представление о синергетном эффекте 2,3ДГН/МТОАК и 8ГХ/МТОАК при экстракции Y(III). Общая молярная концентрация МТОАК и лигандов поддерживалась постоянной на уровне

Таблица 5.3: Лиганды, использованные для извлечения иттрия из карбонатных сред

	Лиганд (L)	D _Y : 0,01 моль/л (L) и 0,015 моль/л МТОАК			D _Y 0,01 моль/л (L)		
		BuAc	толуол	2-нитротолуол	BuAc	толуол	2-нитротолуол
1	2,3ДГН	83	85	3-я фаза		3-я фаза	3-я фаза
2	1,7ДГН	3-я фаза	Не растворяется	3-я фаза	3-я фаза	Не растворяется	3-я фаза
3	1,8ДГН	Частично растворимый	Не растворяется	Не растворяется	Частично растворимый	Не растворяется	Не растворяется
4	1-нафтол	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.
5	2-нафтол	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.
6	1,1'-Би-2-нафтол	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза	3-я фаза
7	1,2ДГБ	3,98	82	3-я фаза	--	3-я фаза	3-я фаза
8	3,5-Ди-трет-бутил катехол	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.	Нет экстр.
9	4ТБДГБ	3,2	13,87	3-я фаза	--	3-я фаза	3-я фаза
10	Хромотроповая кислота	Не растворяется	Нет экстр.	Не растворяется	Не растворяется	Нет экстр.	Не растворяется
11	Ализарин	67,11	82	3-я фаза	--	--	--
12	ПАН	Не растворяется	Не растворяется	3-я фаза	Не растворяется	Не растворяется	3-я фаза
13	ПАР	1,3	2,2	--	--	--	--
14	8ГХ	87	85	3-я фаза	66	3-я фаза	73

0,005 моль/л, где Y(III) составлял 0,001 моль/л. D_Y в смеси экстрагентов изменялся в зависимости от мольной доли экстрагентов. На Рисунок 5.17(А) показано, что молярное соотношение (2:3) 2,3ДГН/МТОАК имеет самую высокую степень извлечения иттрия, а на Рисунок 5.17(В) показано, что молярное соотношение (3:2) в 8ГХ/МТОАК имеет самую высокую степень извлечения иттрия. Стехиометрия

экстракции иттрия 2,3ДГН или 8ГХ и МТОАК может быть выражена уравнением (5.3).

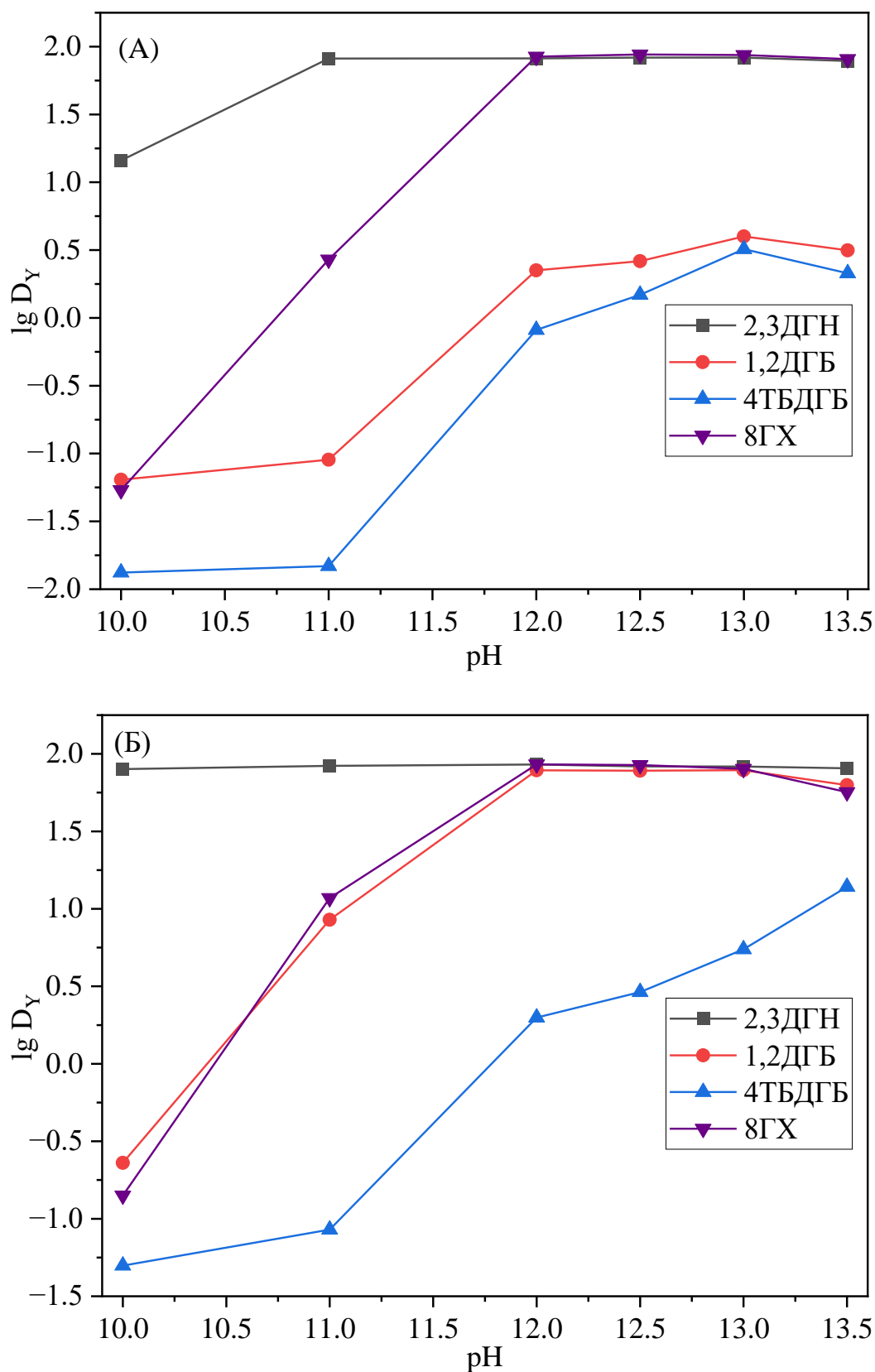


Рисунок 5.12: Экстракция иттрия в растворителях BuAc (А) и толуоле (В); 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л (L) (L: 2,3ДГН, 1,2ДГБ, 8ГХ и 4ТБДГБ)/0,015 моль/л МТОАК.

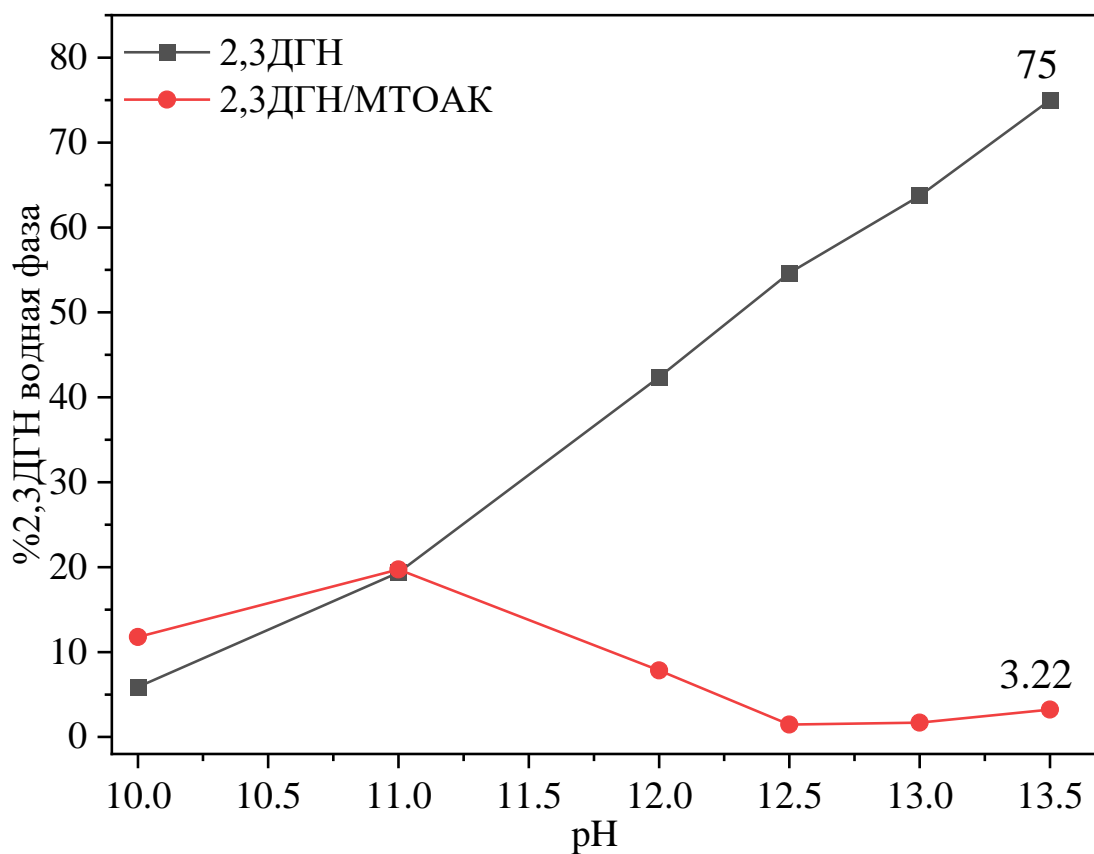


Рисунок 5.13: Содержание 2,3ДГН в водной фазе при экстракции Y(III) в отсутствие и в присутствии МТОАК (растворитель – BuAc)

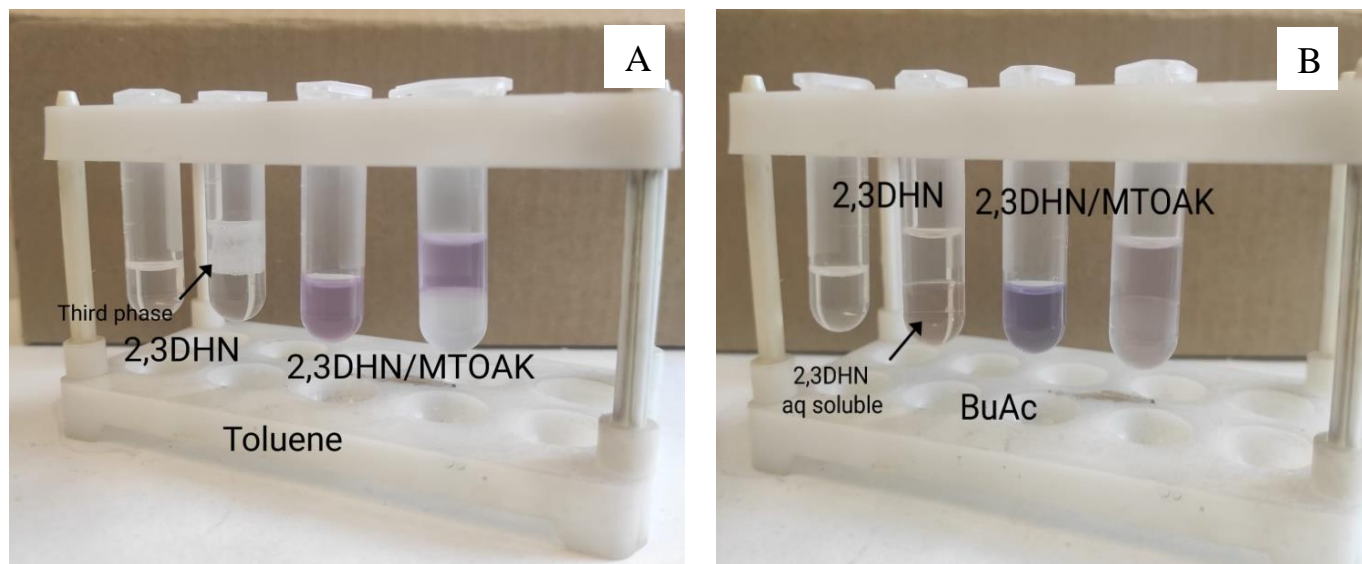


Рисунок 5.14: Экстракция иттрия 2,3ДГН/МТОАК в толуоле и BuAc: 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК

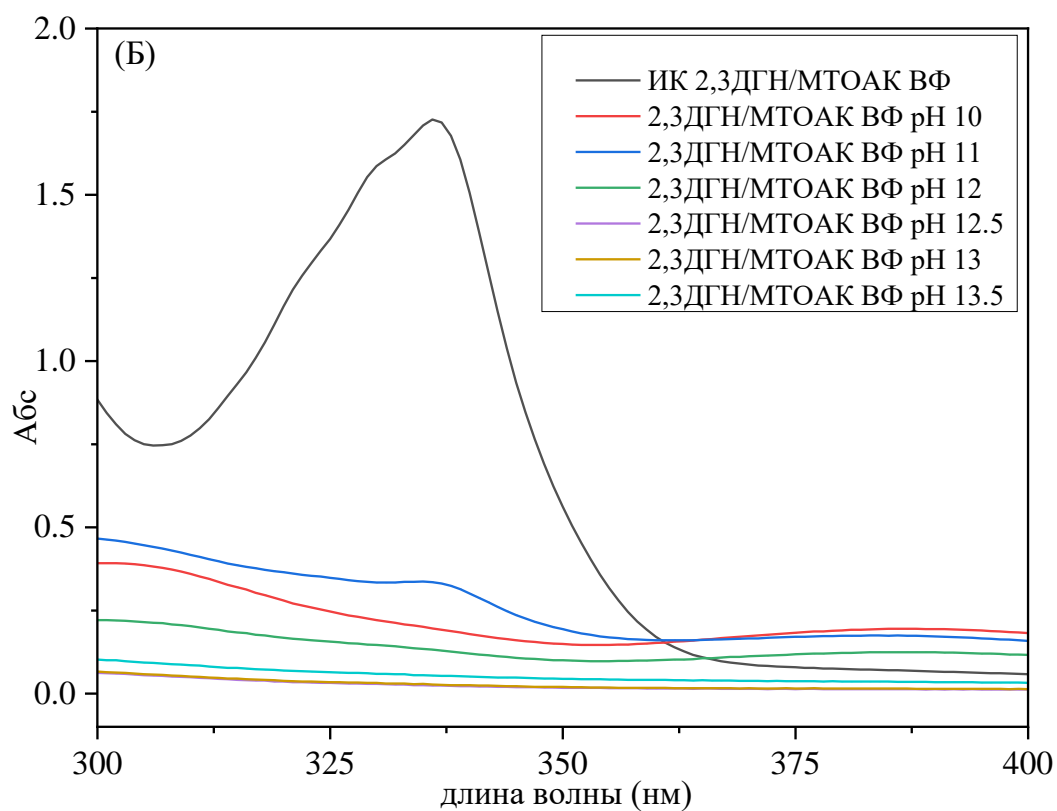
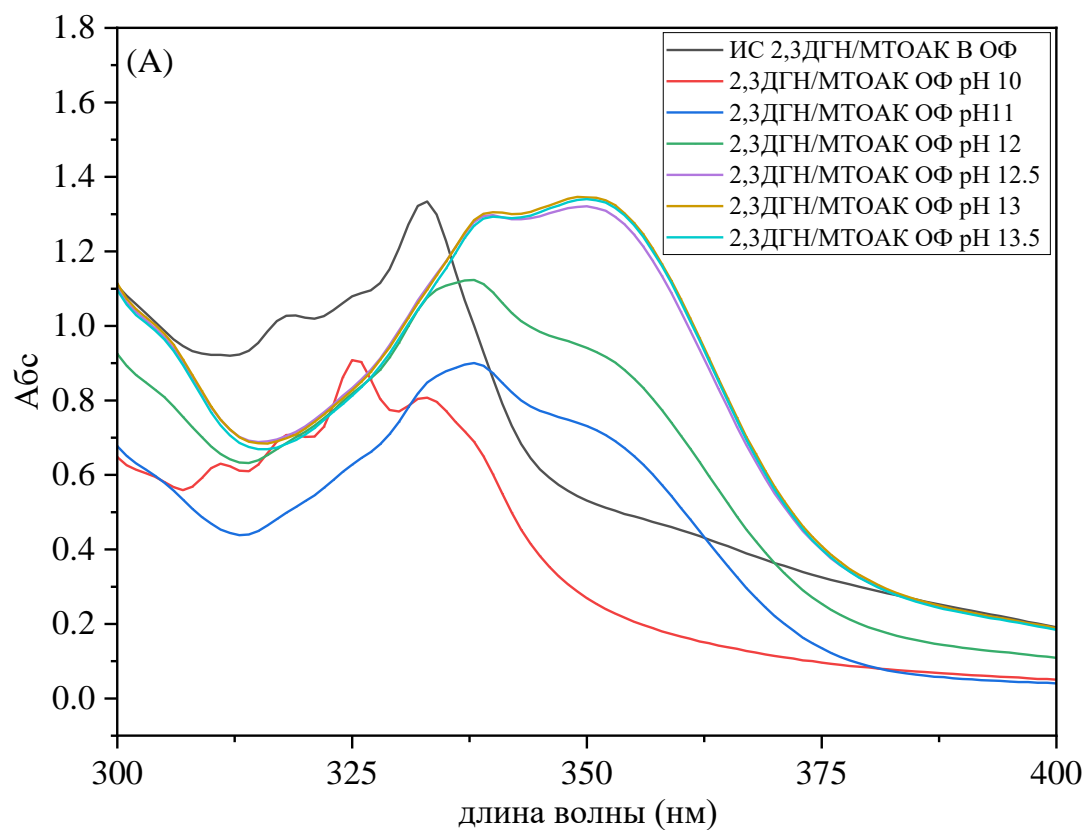


Рисунок 5.15: UV-спектр 2,3ДГН/МТОАК в BuAc(A) и водной фазе (B)

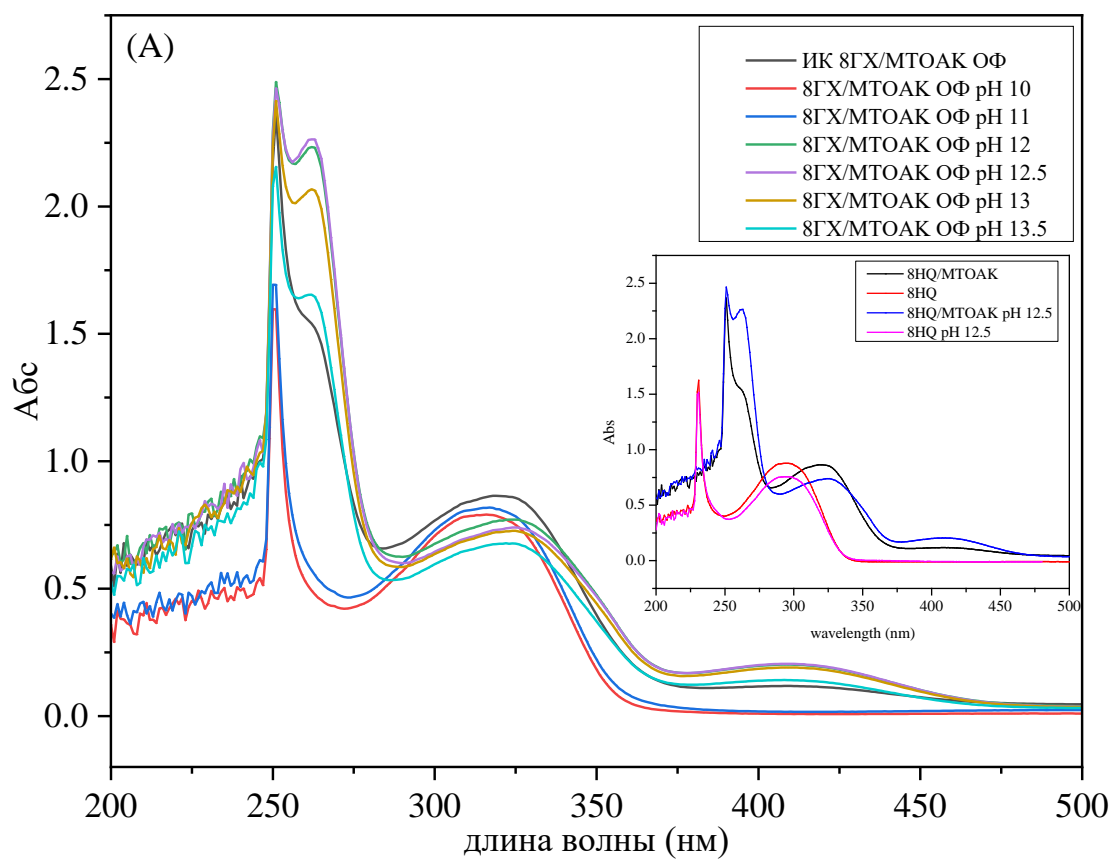


Рисунок 5.16: UV-спектр 8GX/MTOAK в BuAc(A) и водной фазе (B)

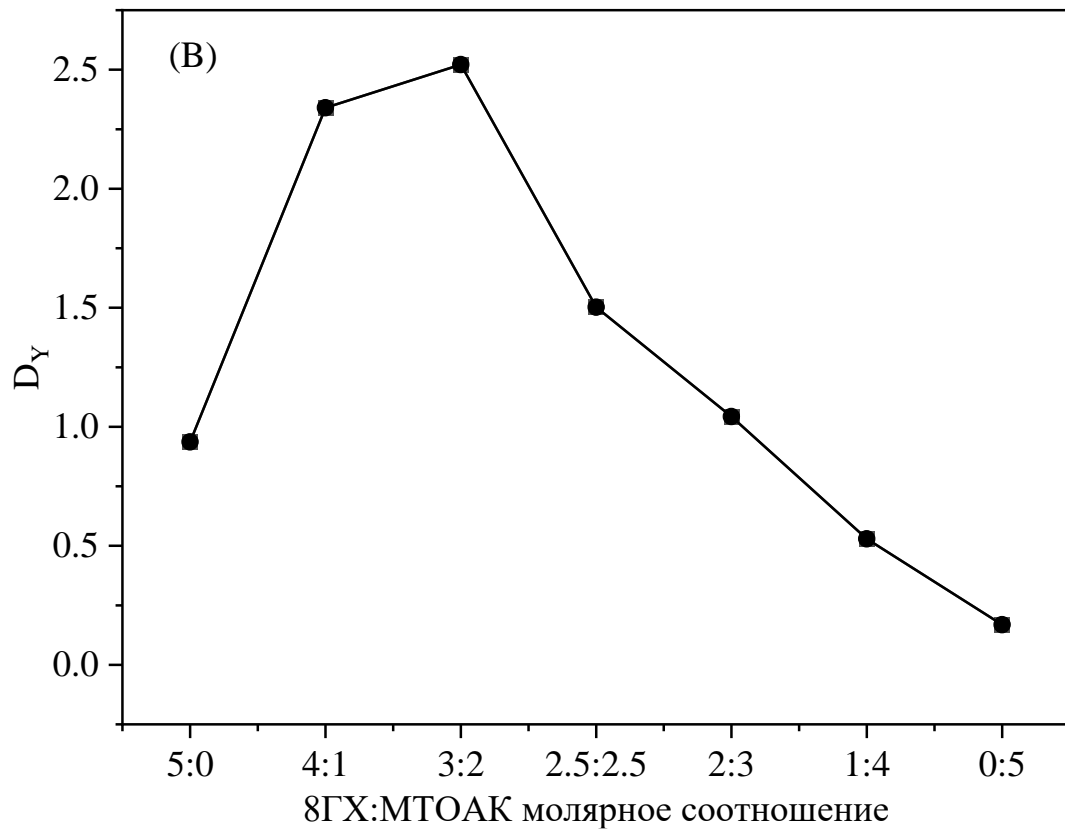
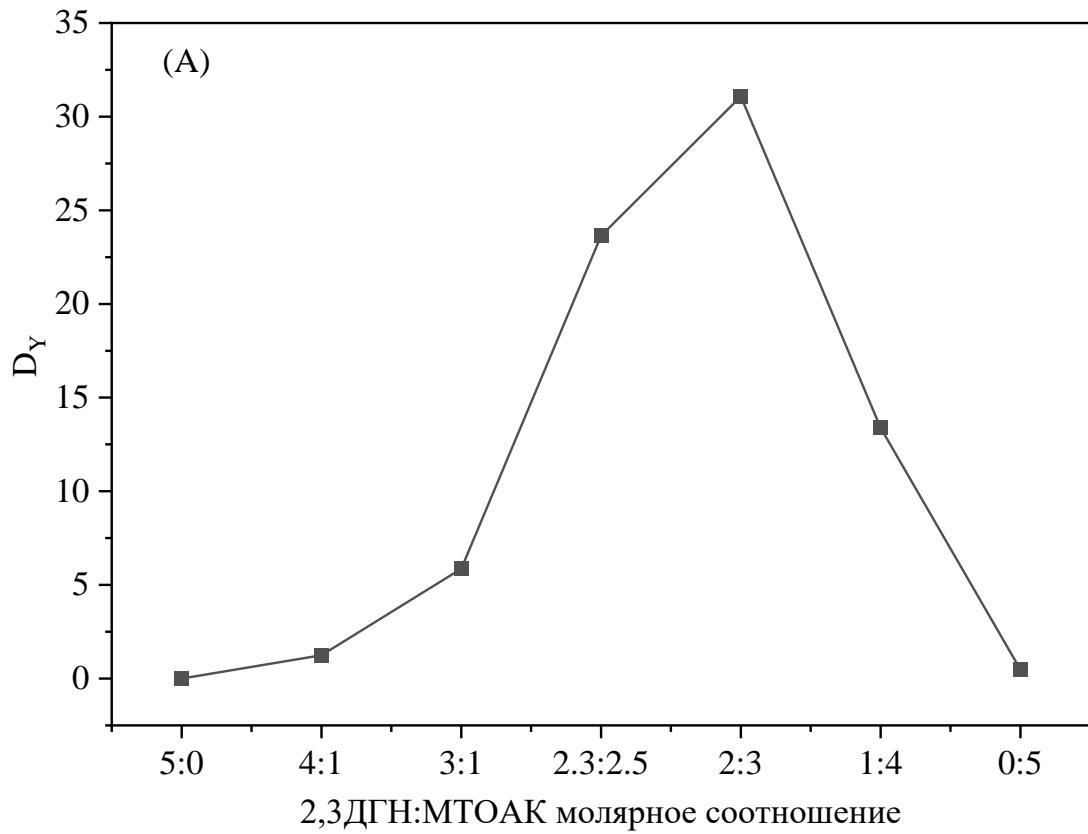


Рисунок 5.17: Молярное соотношение (А) 2, 3ДГН/МТОАК и (В) 8ГХ/МТОАК; 0,005 моль/Лл в толуоле, 0,001 моль/л иттрия

5.1.4.2 Изотерма экстракции иттрия в 2,3ДГН/МТОАК

Изотерма экстракции была получена методом вариации соотношения фаз (В/О), изотерма экстракции была определена путем построения графика равновесной концентрации $Y(III)$ в органической фазе против равновесной концентрации в водной фазе. Изотерма экстракции $Y(III)$ в толуоле и BuAc была получена с использованием синергетной смеси 0,01 моль/л 2,3ДГН+ 0,015 моль/л МТОАК, при максимальном насыщении молярное соотношение синергетной смеси и металла составляет 2-4 в толуоле и 3-6 в BuAc (Рисунок 5.18). Состав структуры является сложным. В качестве потенциальных экстрагентов рассматриваются МТОАК и 2,3ДГН.

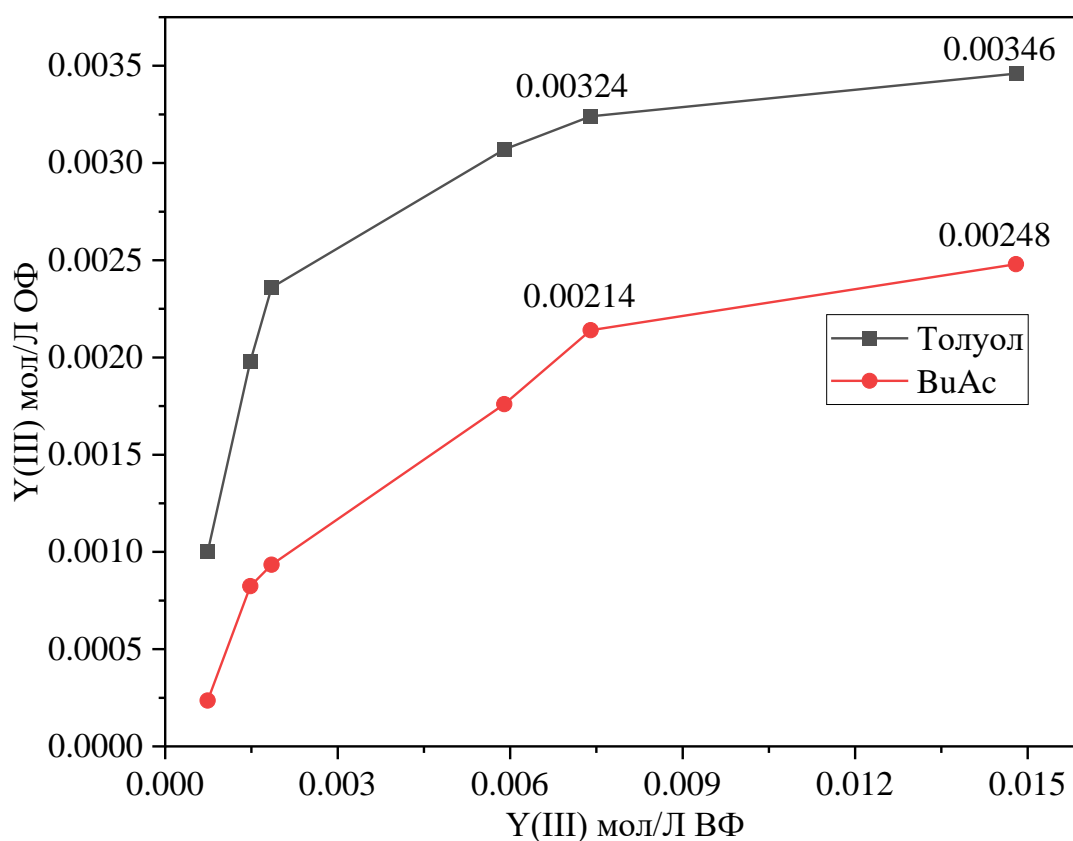


Рисунок 5.18: Изотерма экстракции $Y(III)$ с использованием $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Y(III)$ и 0,01 моль/л 2,3ДГН/0,015 моль/л МТОАК в толуоле и BuAc

5.1.4.3 Исследование реэкстракции иттрия

Эксперименты по извлечению $Y(III)$ из насыщенных экстрагентов, исследованных в кислой среде, различные органические и минеральные кислоты

были использованы для рекстракции Y(III) (Рисунок 5.19). Все кислоты обладали хорошей рекстрагирующей способностью по отношению к Y(III), и полное извлечение Y(III) может быть достигнуто при 0,05 моль/л всех кислот. Серная кислота рекстрагировала Y(III) при более низкой концентрации по сравнению с другими кислотами, но рекстракция Y(III) с увеличением молярной концентрации H_2SO_4 уменьшалась (снижалась до 60% при 1 моль/л), что может быть связано с образованием сульфатных анионных комплексов иттрия, экстрагирующихся из кислой среды. В случае щавелевой кислоты Y(III) выпадает в осадок в форме оксалата.

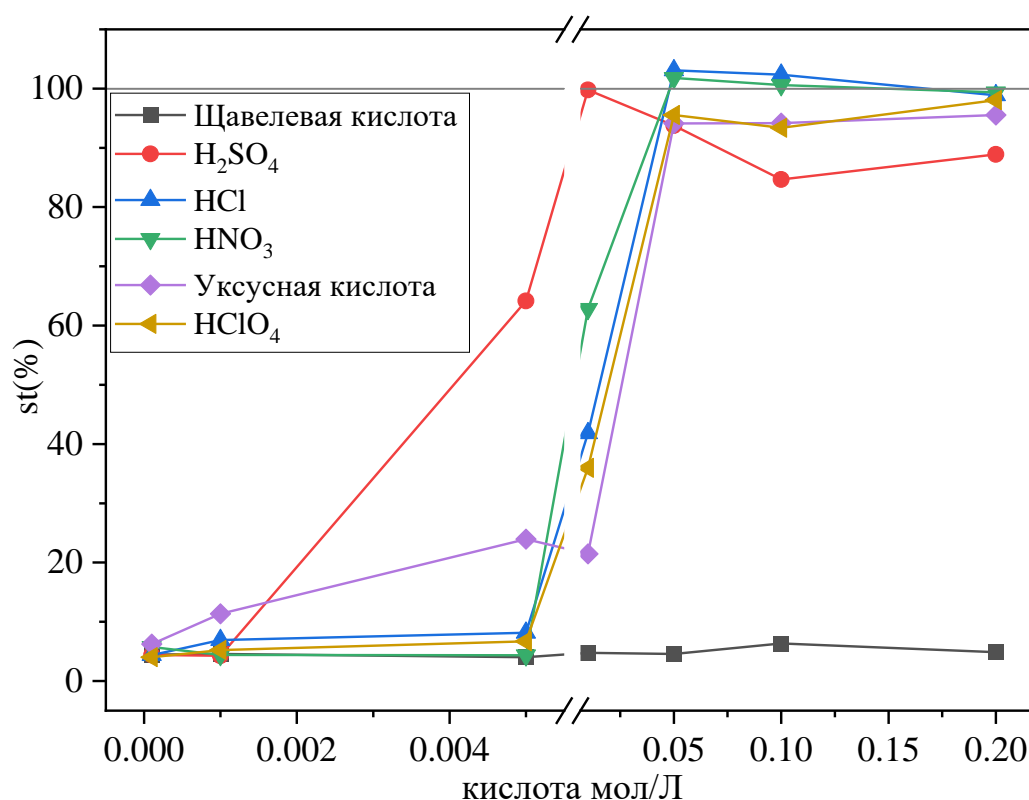


Рисунок 5.19: Степень рекстракции Y(III) различными органическими и минеральными кислотами из насыщенной органической фазы 0,01 моль/л 2,3ДГН, 0,015 моль/л МТОАК

5.1.4.4 Стабильность экстрагента 2,3ДГН/МТОАК

Стабильность экстракционной системы и способность к регенерации являются двумя основными условиями для практического применения. Стабильность синергетного экстрагента 2,3ДГН/МТОАК в толуоле для извлечения

Y(III) из карбонатной среды была изучена путем многократного повторения процесса экстракции/реэкстракции. После четырех циклов с использованием 0,005 моль/л HNO_3 , HCl и H_2SO_4 эффективность экстракции была практически постоянной, а экстрагент обладал высокой стабильностью и мог быть повторно использован без дополнительной обработки (Рисунок 5.20).

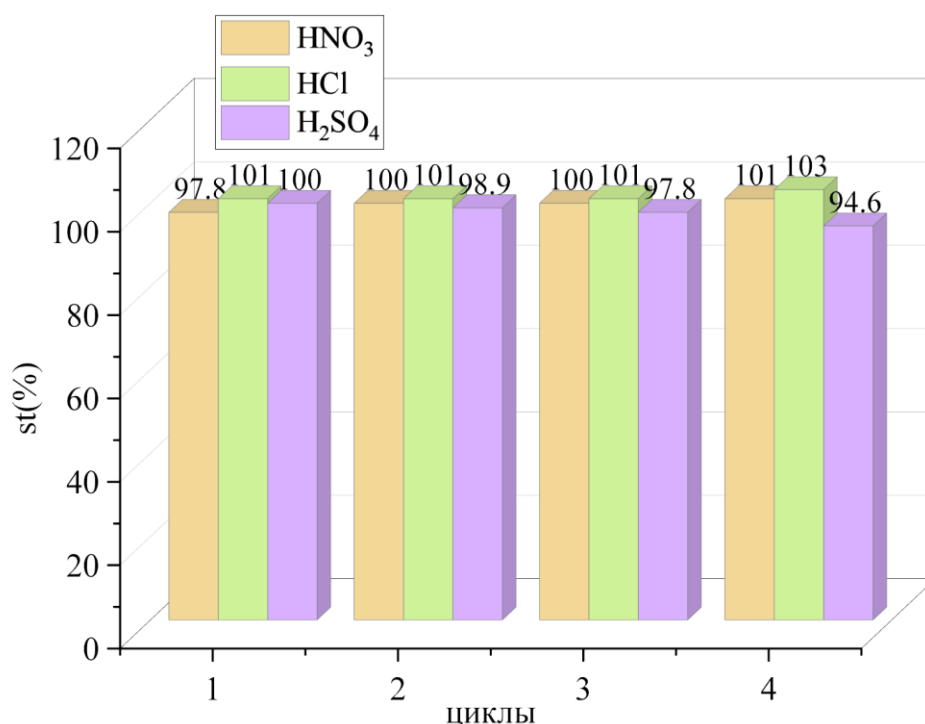


Рисунок 5.20: Эксперимент по регенерации экстрагента 2,3ДГН/МТОАК Y(III) в карбонатной среде

5.1.4.5 Влияние времени контакта фаз на извлечение иттрия

При экстракции растворителями быстрая кинетика важна для улучшения эффективности экстракции. Для изучения кинетики экстракции раствор 0,001 моль/л Y(III) с $\text{pH } 12,5 \pm 0,1$ контактировал с 0,01 моль/л лигандов и 0,015 моль/л МТОАК при объемном соотношении органической и водной фаз (О/В) 1:1. Время экстракции (t) изменялось от 2 до 20 мин. Процент экстракции достиг 80% - 91% в течение 2 мин и поддерживался на плато после 5 мин для всех систем экстракции, что указывает на то, что 5 мин достаточно для достижения

экстракционного равновесия между двумя фазами. Поэтому все эксперименты по экстракции проводились при времени перемешивания фаз 10 мин (Рисунок 5.21).

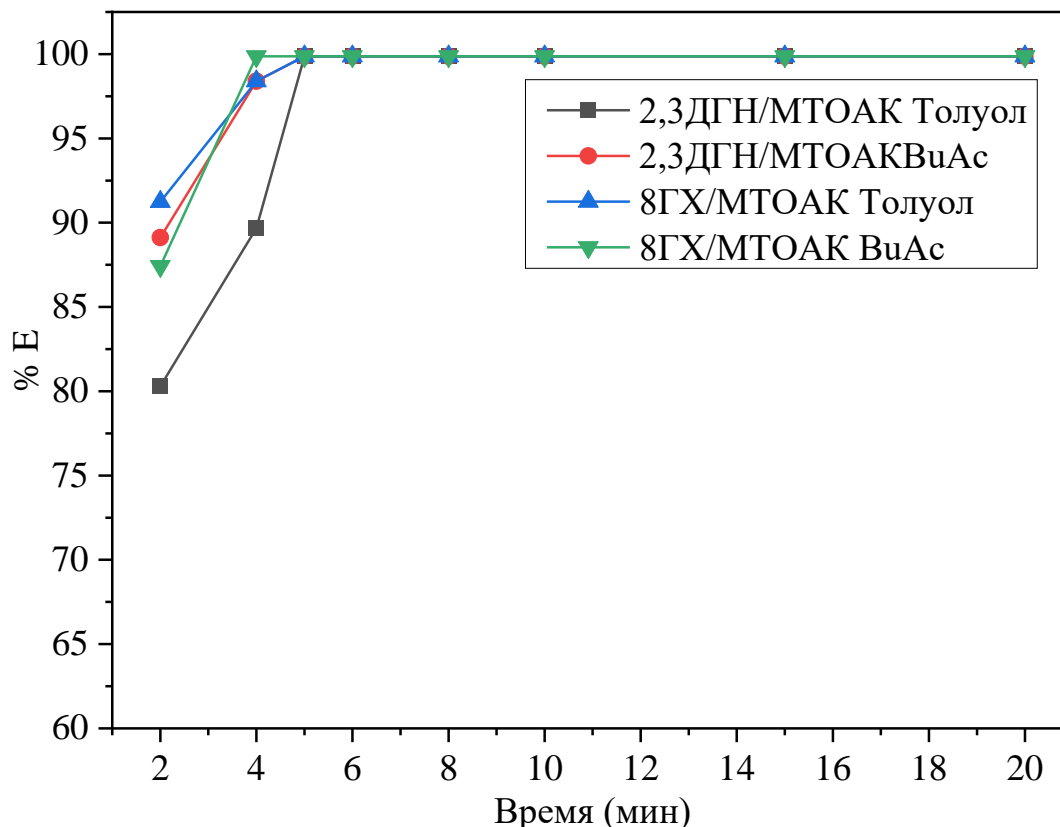


Рисунок 5.21: Влияние времени контакта фаз на экстракцию иттрия

5.1.4.6 Исследования селективности экстракции иттрия

Коэффициент разделения (SF) $Y(III)/Sr(II)$ был определен для экстракционной системы: водный карбонатный раствор, содержащий $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л Y , 10^{-6} моль/л $Sr(II)$ и органическая фаза - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л лигандов (2,3ДГН, 8ГХ)/ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л МТОАК, в толуоле и BuAc. На Рисунок. 5.22 показано разделение $Y(III)/Sr(II)$ с использованием 2,3ДГН/МТОАК, $\lg SF_{Y/Sr}$ превышает 5,5. В толуоле отмечены стабильные значения $\lg SF_{Y/Sr}$ во всех диапазонах pH, в то время как в BuAc они увеличиваются с ростом pH. На Рисунок 5.22 также показано разделение иттрия и стронция в 8ГХ/МТОАК. $\lg SF_{Y/Sr}$ достигает 2,96 и 1,67 в толуоле и BuAc, соответственно.

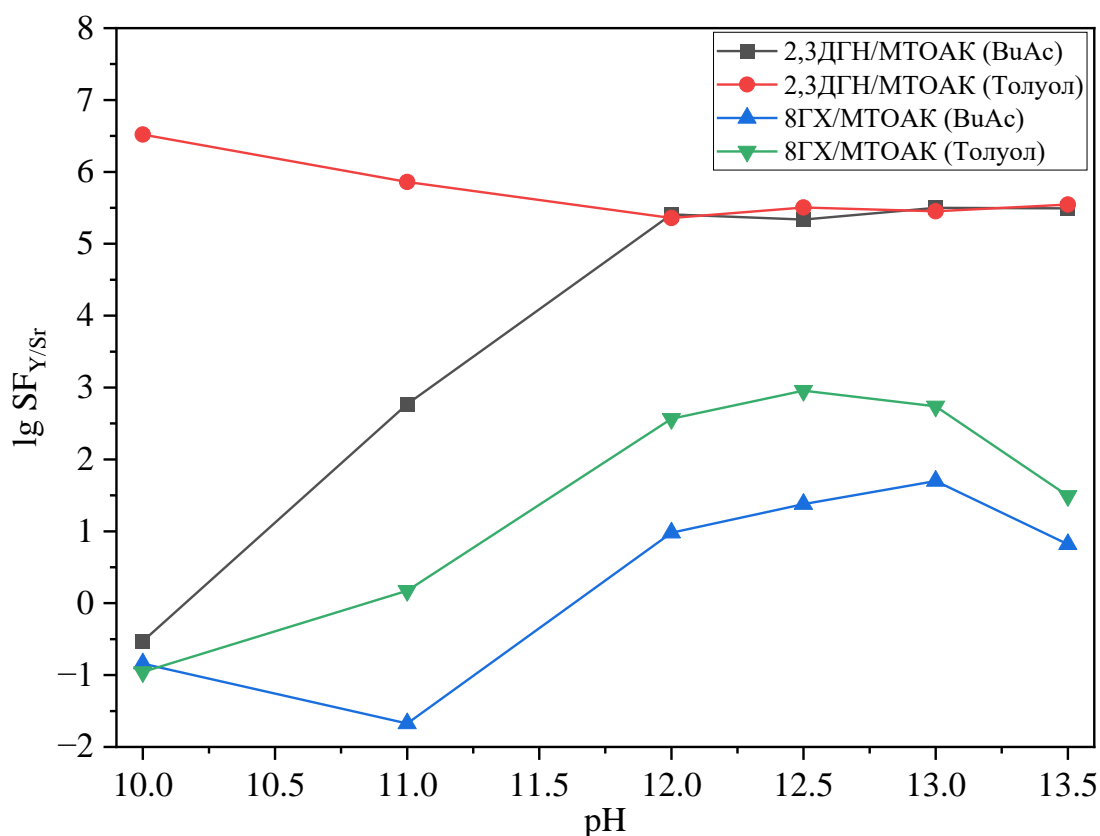


Рисунок 5.22: $\lg SF_{Y/Sr}$ 2,3ДГН/МТОАК и 8ГХ/МТОАК: $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л Y(III), $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Sr(II) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [L] и $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л МТОАК в БуАс и толуоле

Нами было изучено влияние на экстракцию иттрия различных конкурирующих металлов: Al(III), Pb(II), Zn(II) и Si(IV), которые обладают значительной растворимостью в карбонатной среде. Свинец, Pb(II) оказывает значительное влияние на экстракцию Y(III), тогда как Al(III), Zn(II) и Si(IV) не оказывают никакого влияния.

На Рисунок 5.23 показано извлечение иттрия в зависимости от концентрации Pb(II) и других компонентов почвы. Концентрация Pb(II) варьировалась от $5 \cdot 10^{-4}$ до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lg D_Y$ резко уменьшался с увеличением концентрации Pb(II). Zn(II) и Al(III) оказывают меньшее влияние на $\lg D_Y$, концентрация Al(III) колебалась от $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $7,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а концентрация Zn(II) - от $7,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Молярная концентрация Si(IV) колебалась от $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до 0,04 моль/л, Si не влияет на извлечение иттрия, концентрация которого была от $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

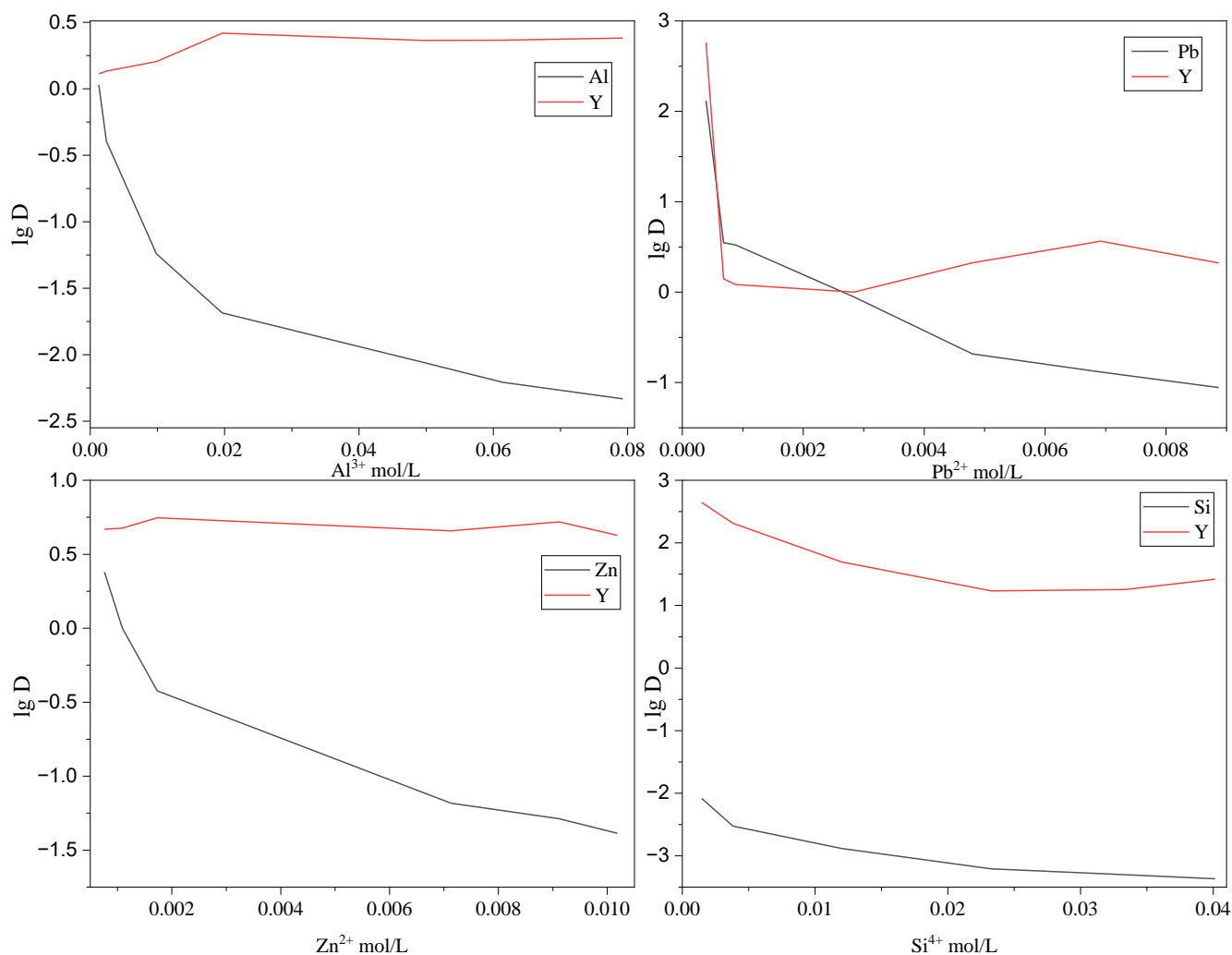


Рисунок 5.23: Извлечение иттрия в зависимости от содержания Al(III), Pb(II), Zn(II) и Si(IV)

5.1.4.7 Исследование структуры сольватов 2,3ДГН/МТОАК и 8ГХ/МТОАК

Для исследования взаимодействия металлов с в процессе экстракции удобно использовать ИК-спектроскопию. Для изучения взаимодействия металл-лиганд в процессе жидкостной экстракции была приготовлена бинарная смесь экстрагентов (2,3ДГН, 8ГХ) и МТОАК. Тoluольный раствор смесей 2,3ДГН/МТОАК имеет темно-синий цвет, а 8ГХ/МТОАК - зелено-желтый. Свежеприготовленные толуольные растворы лигандов были использованы для экстракции иттрия из карбонатной среды, после чего толуол выпарили. Небольшое количество полученных сольватов было использовано для снятия спектров ИК-НПВО. В ИКС МТОАК имеется полоса 1381 см^{-1} , обусловленную асимметричными колебаниями

О-С-О в CO_3^{2-} [113,114]. Эта полоса резко уменьшается после взаимодействия с лигандами, и полосы, приписываемые 2,3ДГН, были обнаружены при 1265 см^{-1} . Полосы, приписываемые СН и С-С деформационным колебаниям, С-Н из МТОАК появляются при 1460 см^{-1} , как и полосы поглощения при 2928 и 2855 см^{-1} , которые приписываются колебаниям С-Н. В обеих системах симметричные и асимметричные колебания H_2O при 3400 см^{-1} уменьшились, что объясняется вытеснением H_2O из МТОАК после взаимодействия с лигандами (Рисунок 5.24). Интенсивности и положения полос поглощения изменяются, когда Y^{3+} образует комплекс с лигандами. Очевидно, что по сравнению со спектрами лигандов, во всех комплексах Y^{3+} наблюдается увеличение интенсивности полос между 1200 и 1500 см^{-1} . Считается, что этот эффект вызван переносом электронной плотности от лиганда к иону металла, придающий лиганду частичный ионный характер [115–117].

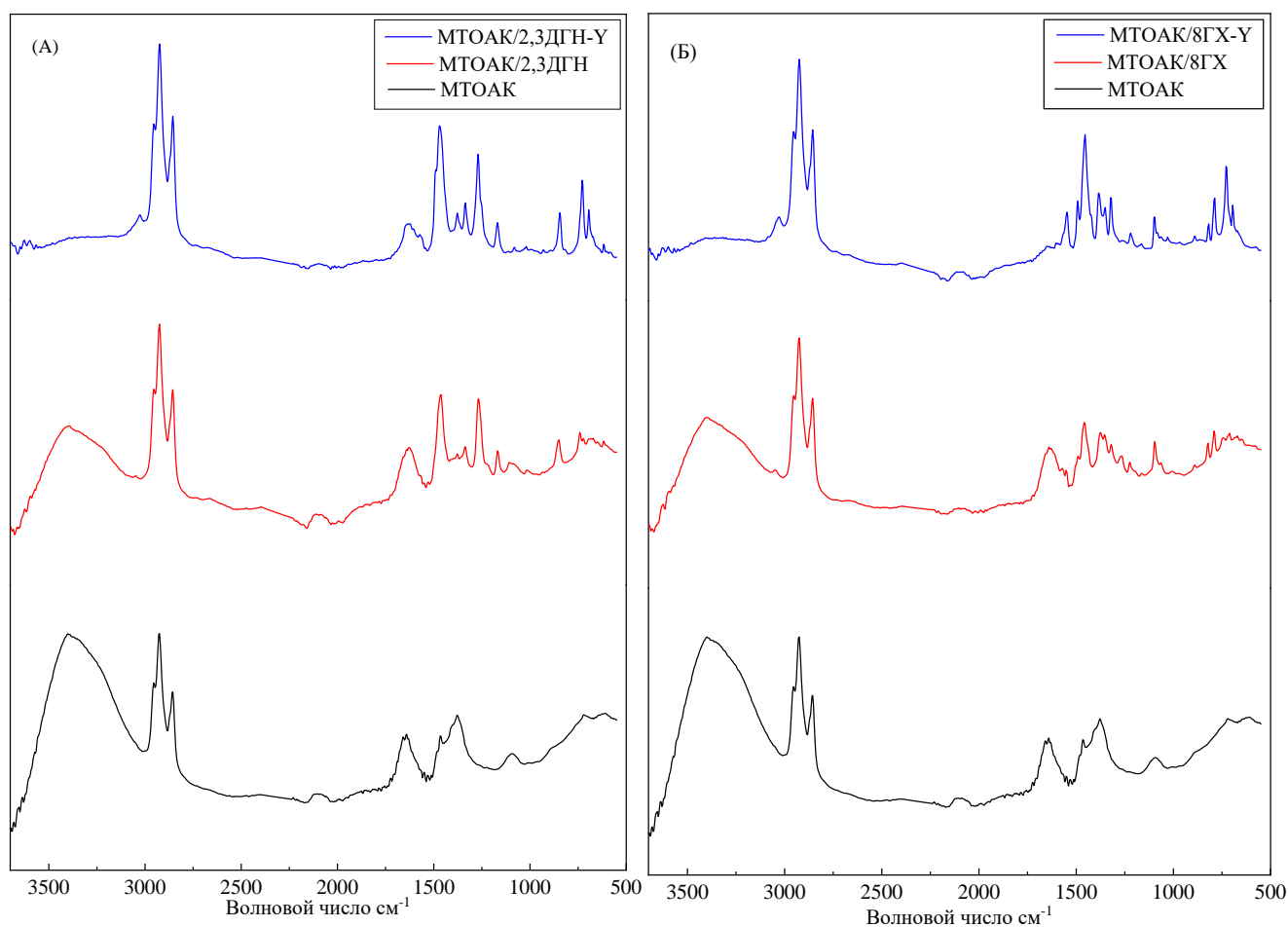


Рисунок 5.24: ИКС экстракционных систем; (А) с 2,3ДГН и (В) 8ГХ

5.2 Заключение к Главе 5

Из 14 исследованных гидроксид-содержащих лигандов для извлечения иттрия из карбонатных сред оказались пригодны только 8-гидроксихинолин (8ГХ) и 2,3-дигидроксиафталин (2,3ДГН) [92,118].

8ГХ является хорошим экстрагентом различных ионов металлов, он может реагировать с ионами металлов с образованием гидрофобных хелатов, которые могут быть извлечены органическими растворителями. Иттрий эффективно экстрагируется растворами 8ГХ как в BuAc, так и в 2-нитротолуоле. Но только в 2-нитротолуоле 8ГХ демонстрирует хорошее разделение Y/Sr ($SF = 30$) при pH 13. При экстракции 8ГХ образует с иттрием тетрасольваты, а коэффициенты распределения достигают максимума в сильно щелочной среде (pH около 13), когда гидроксильная группа 8ГХ диссоциирует. В процессе экстракции около 20% 8ГХ вымывается в воду при pH 13,5, что приводит к снижению коэффициента распределения иттрия. Методом ESI-MS(-) в экстракте иттрия обнаружен чистый лиганд $8GX^-$ при m/z (144,04) и металл-лигандные структуры с $m/z(-)$ 212,04 $[Y(8Q^-)_3(BuAc)_2(OH)_2CO_3]^4-$, $m/z(-)$ 279,91 $[Y(8Q^-)_5(BuAc)_2(H_2O)CO_3]^4-$, $m/z(-)$ 222,04 $[Y(8Q^-)_5(H_2O)CO_3]^4-$, $m/z(-)$ 418 $[Y(8Q^-)_5(BuAc)_3(H_2O)_2CO_3]^3-$.

Растворы 2,3ДГН при экстракции демонстрирует относительно низкие D_Y по причине высокой вымываемости в воду, которая достигает 75% при pH 13,5. Электрораспылительная ионизация-масс-спектрометрия в режиме отрицательных ионов ESI-MS(-) позволяет идентифицировать комплексы Y-2,3ДГН в органической фазе. Основным пиком в спектрах является $[2,3ДГН]^-$ при $m/z(-)$ 159,04. Большинство структур иттрия состоит из Y(III), 2,3ДГН, гидроксила, карбоната и H_2O ; $m/z(-)$ 195,02 $[YL_2(OH)_2(H_2O)_8]^3-$, $m/z(-)$ 268,89 $[YL_2(CO_3)(H_2O)_4]^2-$, $m/z(-)$ 336,93 $[YL_2(BuAc)_2(CO_3)_2(H_2O)_{14}]^3-$, $m/z(-)$ 365,06 $[YL_3(CO_3)(H_2O)_6]^2-$, $m/z(-)$ 492,79 $[YL_2(BuAc)_4(CO_3)(H_2O)_3]^2-$. Дисольват Y-2,3ДГН был исследован с помощью PCA - он представлял собой структуру типа сэндвича.

Более эффективная экстракция иттрия из карбонатной среды наблюдается в синергетных смесях 2,3ДГН/МТОАК и 8ГХ/МТОАК, при этом D_Y увеличивался с ростом pH. Оптимальным для выделения иттрия является молярное соотношение для 2,3ДГН/МТОАК = 2:3, а для 8ГХ/МТОАК = 3:2. МТОАК препятствует вымыванию лиганда в воду и способствует переносу в органическую фазу анионных комплексов Y-L. Экстрагент 2,3ДГН/МТОАК в толуоле имеет широкий оптимальный интервал pH 10-13,5 для экстракции и разделения иттрия. $\lg SF_{Y/Sr}$ 2,3ДГН/МТОАК достигает 5,5 в BuAc и толуоле. $\lg SF_{Y/Sr}$ 8ГХ/МТОАК составлял 2,96 и 1,67 в толуоле и BuAc, соответственно.

Экстракционная система 2,3ДГН/МТОАК обладала высокой устойчивостью и D_Y оставался неизменным после четырех циклов экстракция/реэкстракция. На Рисунок 5.25 представлена графическая диаграмма извлечения иттрия из карбонатных сред.

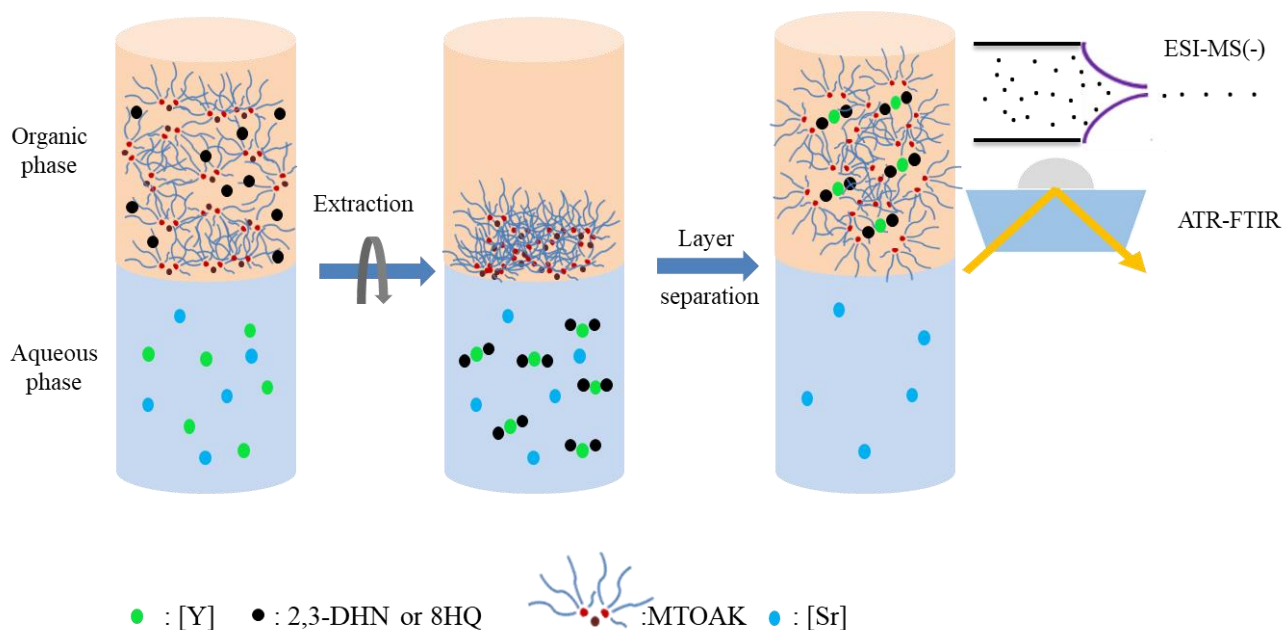


Рисунок 5.25: Графическое представление исследования экстракции иттрия из карбонатных сред с помощью смеси гидроксилсодержащих лигандов и карбоната метилтриоктил аммония

ГЛАВА 6: Определение ^{90}Sr в почве по его дочернему изотопу ^{90}Y

После аварии на Чернобыльской АЭС в 1989 году и аварии на АЭС Фукусима в 2011 году резко возросла обеспокоенность по поводу загрязнения окружающей среды ^{90}Sr . Для общественной безопасности очень важно контролировать уровни ^{90}Sr в водной среде из-за его радиотоксичных свойств и химического сходства с кальцием в живых организмах. Аналитический метод для радиоактивного стронция часто является сложным, поскольку ^{90}Sr и его дочерний ^{90}Y являются чистыми бета-излучателями и должны быть отделены от материала матрицы перед измерением.

Практическое применение разделения $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ в карбонатном растворе заключается в определении ^{90}Sr в твердой матрице путем прямого разделения и определения ^{90}Y , избегая трудностей обращения и опасностей классического процесса с азотной кислотой. Кроме того, в этом случае значительно сокращается время анализа, поскольку нет необходимости ждать достижения равновесия $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$. Этот метод дает возможность использовать селективный экстрагент для ^{90}Y .

6.1 Влияние органических кислот на экстракцию иттрия

Образцы почвы обладают сложной структурой и могут прочно удерживать иттрий. Органические кислоты могут быть использованы для увеличения выщелачивания целевого металла. Было изучено влияние винной, лимонной и аскорбиновой кислот в качестве конкурирующего лиганда. Система экстракции: водная фаза 0,001 моль/л Y(III) и концентрация кислоты в диапазоне 0,01 - 0,3 моль/л, органическая фаза 0,01 моль/л 2,3ДГН/0,015 моль/л МТОАК в толуоле.

На Рисунок 6.1 видно, что органические кислоты не влияют на экстракцию иттрия. Для более глубокого понимания роли винной кислоты были проведены дополнительные эксперименты по экстракции иттрия только винной кислотой и МТОАК без 2,3ДГН. В отсутствие 2,3ДГН и МТОАК экстракция иттрия не происходит, но с МТОАК иттрий полностью экстрагируется, потому что винная

кислота может образовывать анионный комплекс с Y(III) (Ур. 6.2 - 6.4). Лимонная и аскорбиновая кислоты не влияют на экстракцию иттрия в отсутствие 2,3ДГН; при экстракции Y(III) в присутствии лимонной кислоты образуется 3-я фаза (лимонная кислота нерастворима в толуоле), в то время как аскорбиновая кислота не способна экстрагировать Y(III) (Ур. 6.4 - 6.7).

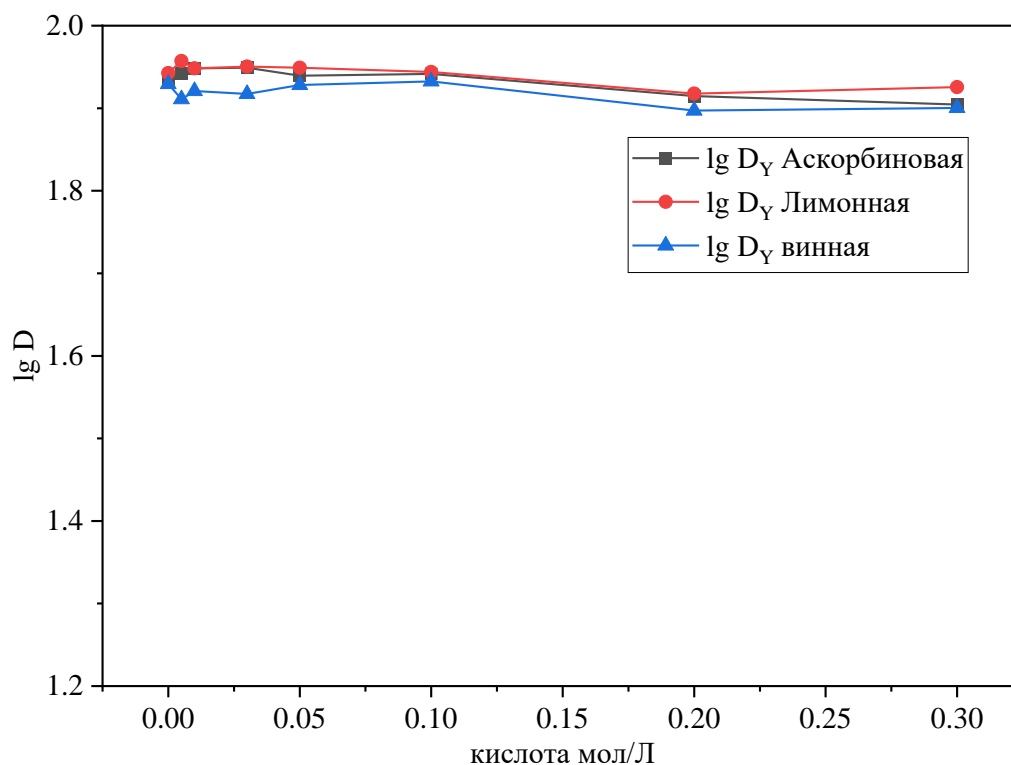
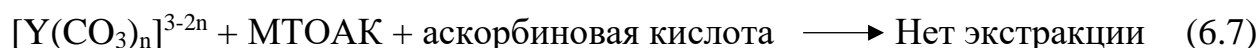
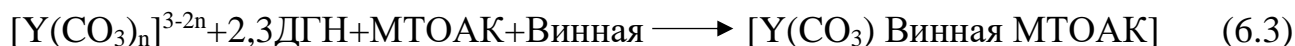
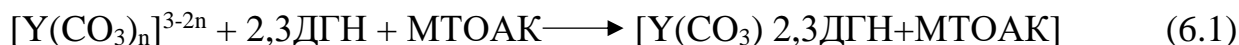
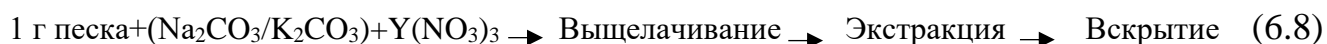


Рисунок 6.1: Влияние органических кислот на D_Y ; 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК в толуоле



6.2 Извлечение иттрия из песка путем щелочного карбонатного выщелачивания с последующей экстракцией растворителем (2,3ДГН, МТОАК в толуоле)

В качестве имитации почвы при разработке метода извлечения Y(III) был использован строительный песок. Навеску 250 г песка гомогенизировали, многократно промывали кислотами и этанолом для обеспечения удаления любых загрязняющих веществ, после чего сушили в течение нескольких дней при 80 °С. Навеска песка массой 1 г была помещена в тигель со смесью Na₂CO₃ и K₂CO₃, к образцу был добавлен раствор стабильного нитрата иттрия, так чтобы конечная концентрация иттрия составила 30 мг/кг. Смесь прокаливали в муфеле в течение 1 часа при температуре 500 °С. После охлаждения смеси до комнатной температуры образец помещался в полипропиленовую пробирку, и к нему добавлялось 50 мл раствора выщелачивающего агента (тестировалось 5 выщелачивающих агентов - H₂O/H₂O₂, NaHCO₃/H₂O₂, NH₄HCO₃/H₂O₂ и (NH₄)₂CO₃/H₂O₂). Начальная концентрация перекиси водорода в этих растворах составляет 1,2%, карбонатных солей - 0,6 моль/л. Через 2 часа выщелачивания водную фазу отделяли и направляли на экстракцию смесью 0,01 моль/л 2,3ДГН + 0,015 моль/л МТОАК в толуоле при соотношении органической и водной фаз О:В = 1:1 и времени контакта 10 мин, Реэкстракцию иттрия из органической фазы проводили раствором 0,05 моль/л HNO₃ при О:В = 5:1, фазы разделяли центрифугированием при 3000 об/мин в течение 5 мин. Содержание стабильного иттрия измеряли спектрофотометрическим методом (Ур. 6.8).



На Рисунок 6.2 показан % выщелачивания Y(III) после карбонатного спекания. Для выщелачивания Y(III) использовались пять выщелачивающих агентов: H₂O/H₂O₂ (соотношение 3:2), NaHCO₃/H₂O₂ (1 мл), NH₄HCO₃/H₂O₂ (1 мл), (NH₄)₂CO₃/H₂O₂ (1 мл), (NH₄)₂CO₃. Все выщелачивающие агенты обеспечивают значительную выщелачиваемость Y(III). Смесь (NH₄)₂CO₃/H₂O₂ (1 мл) имеет самую

высокую выщелачиваемость Y(III) (94%), в то время как $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (соотношение 3:2) имеет самую низкую выщелачиваемость Y(III) (64%). Полученную в процессе выщелачивания водную фазу контактировала с органической фазой (0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК в толуоле). Все пять исследованных выщелачивающих сред обеспечивают высокую степень извлечения иттрия: данные по извлечению Y(III) представлены на Рисунок 6.3.

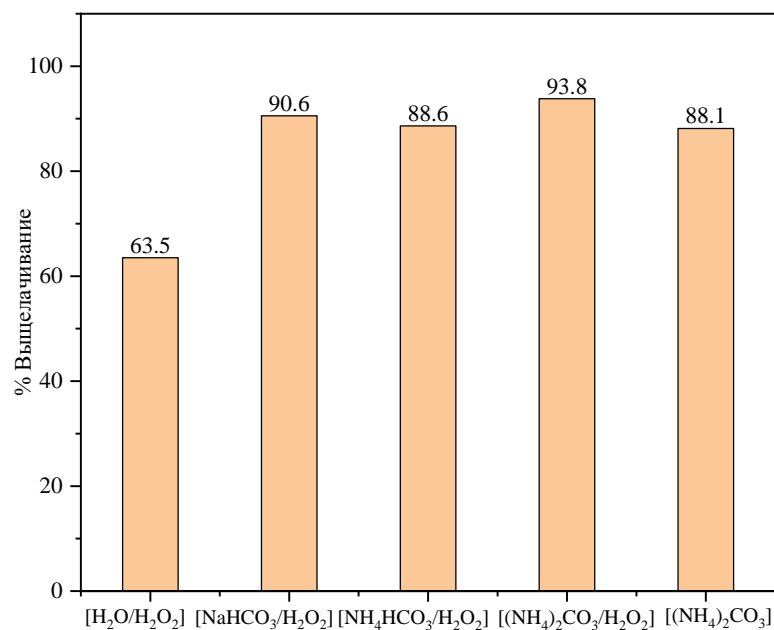


Рисунок 6.2: Выщелачивание иттрия после карбонатного спекания

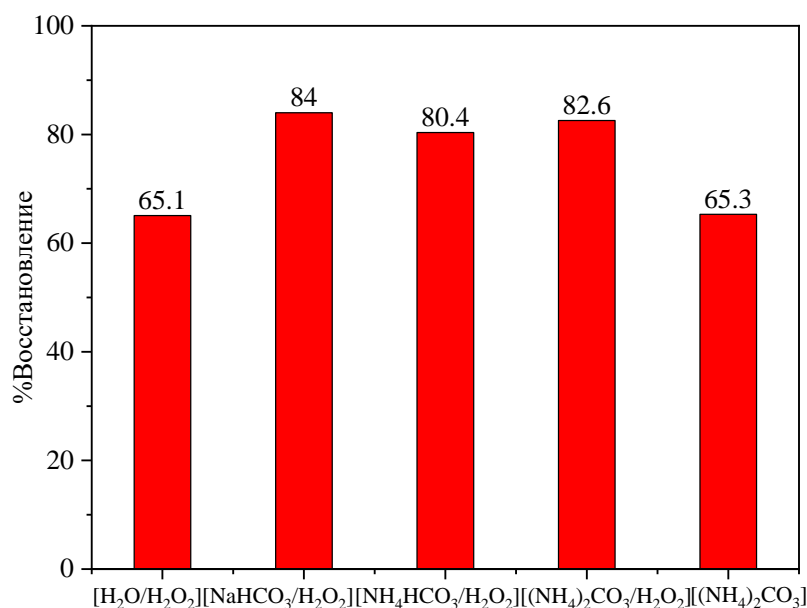


Рисунок 6.3: Общее извлечение иттрия после щелочно-карбонатного спекания, выщелачивания и экстракции

Полученные данные подтверждают перспективность применения разработанного метода для выделения ^{90}Y из реальной почвы.

6.3 Извлечение иттрия из почвы щелочно-карбонатным выщелачиванием с последующей экстракцией растворителем (2,3ДГН, МТОАК в толуоле)

На территории Ленинградской области в лесополосе был отобран образец почвы массой 500 г. Она была гомогенизирована, просеяна (размер частиц 1,2 - 0,09 мм) и пропитана раствором, содержащим радионуклиды $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$, находящихся в радиоактивном равновесии (удельная активность почвы составила около $1,00 \pm 0,02$ Бк/г). Образец почвы, содержащий $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$, был высушен при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней. Для извлечения и определения содержания иттрия-90 в почве были исследованы три системы:

6.3.1 Извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции растворителем (1-я система)

К 2 г почвы добавили смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, стабильный носитель - нитраты иттрия и стронция в молярном соотношении $\text{Y(III)}:\text{Sr(II)} = 10:1$, Подготовленную смесь обжигали один час при $300\text{ }^\circ\text{C}$ и 5 часов при $550\text{ }^\circ\text{C}$, так как при более высоких температурах возможны потери или превращение выщелачиваемых соединений в тугоплавкие [6]. После охлаждения прокаленного образца до комнатной температуры его переносили в полипропиленовую пробирку объемом 50 мл и добавляли выщелачивающий раствор. Суспензию перемешивали в течение 2 ч, затем центрифугировали и раствор, содержащий иттрий, направляли на экстракцию. Экстракцию иттрия проводили после корректировки pH до 13 смесью 0,01 моль/л 2,3ДГН/0,015 моль/л МТОАК в толуоле, при O:B = 1:1 и времени контакта 10 мин. Реэкстракцию иттрия из органической фазы проводили с помощью раствора 0,5 моль/л HNO_3 при O:B = 4:1, фазы разделяли центрифугированием. Иттрий определяли спектрофотометрически (стабильный) и радиометрически (^{90}Y), см. общую схему для 1-й системы на Рисунок 6.4. По результатам измерений был

рассчитан процент извлечения иттрия-90 из почвы.

В Таблица 6.1 показано извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания с последующим выщелачиванием водой и экстракцией 2,3ДГН/МТОАК в толуоле. Процент извлечения стабильного иттрия достиг 58.7%, иттрия-90 - 49% (LSC) и 55% (пластиковый сцинтиллятор).

Для повышения выщелачиваемости иттрия было проведено несколько опытов с использованием H_2O_2 и лимонной кислоты. Органические кислоты обладают способностью хелатировать ионы металлов и тем самым облегчают их выщелачивание из почв. Кроме того, лимонная кислота является относительно безопасным и нетоксичным веществом. Перекись водорода не влияет на выщелачиваемость иттрия, а лимонная кислота увеличила выщелачиваемость иттрия, но мало изменила извлечение иттрия после экстракции (Ур. 6.6, Таблица 6.2).

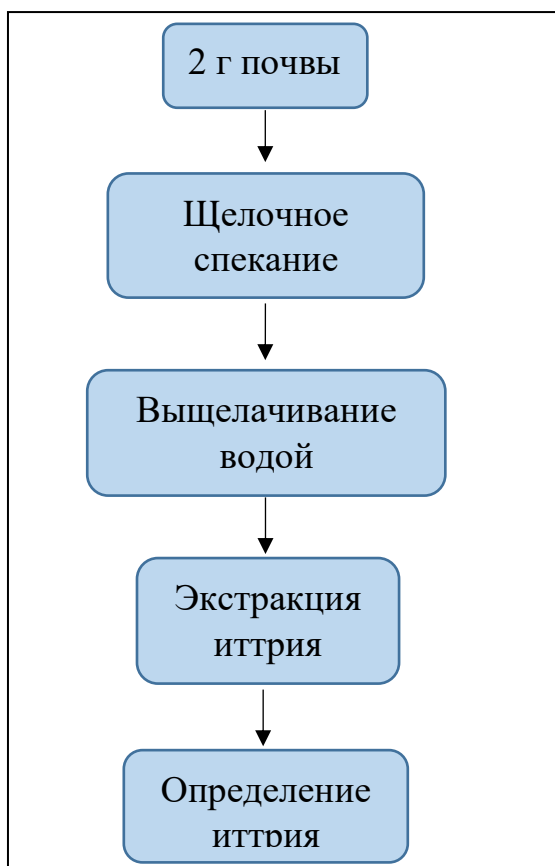


Рисунок 6.4: Общая схема извлечения иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции растворителем

Таблица 6.1: Извлечение ^{90}Y и стабильного иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции растворителем

Метод измерения	ИК иттрия мг/л или Бк/г	Определенный иттрий	% Выделения
Спектрофотометрический	39.7 ± 0.8 мг/л	23.3 ± 0.36 мг/л	58.7
Радиометрический (LSC)	1.0 ± 0.02 Бк/г	0.49 ± 0.02 Бк/г	49
Радиометрический (пластиковый сцинтиллятор)	1.0 ± 0.02 Бк/г	0.55 ± 0.03 Бк/г	55

Таблица 6.2: влияние H_2O_2 и лимонной кислоты на извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции

Выщелачивающие агенты	ИК иттрия	Выщелоченный иттрий	% Выщелачивание	Экстрагированный иттрий	% Выделения
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	19.5 ± 0.2 мг/л	11.7 ± 0.2 мг/л	59.9	10.4 ± 0.2 мг/л	54
$\text{H}_2\text{O}/0.3$ моль/л лимонной кислоты	19.5 ± 0.2 мг/л	13.8 ± 0.1 мг/л	70.7	11.6 ± 0.3 мг/л	59

6.3.1.1 Влияние состава карбонатной смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ на выщелачивание иттрия из почвы

Данные по выщелачиванию иттрия из почвы в зависимости от соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (соотношение иттрия и карбонатной смеси поддерживалось на уровне 1:20) представлены на Рисунок 6.5. Соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ незначительно влияет на выщелачивание иттрия: при соотношении 7:13 оно составляет 60%, а при соотношении 18:2 - 47%.

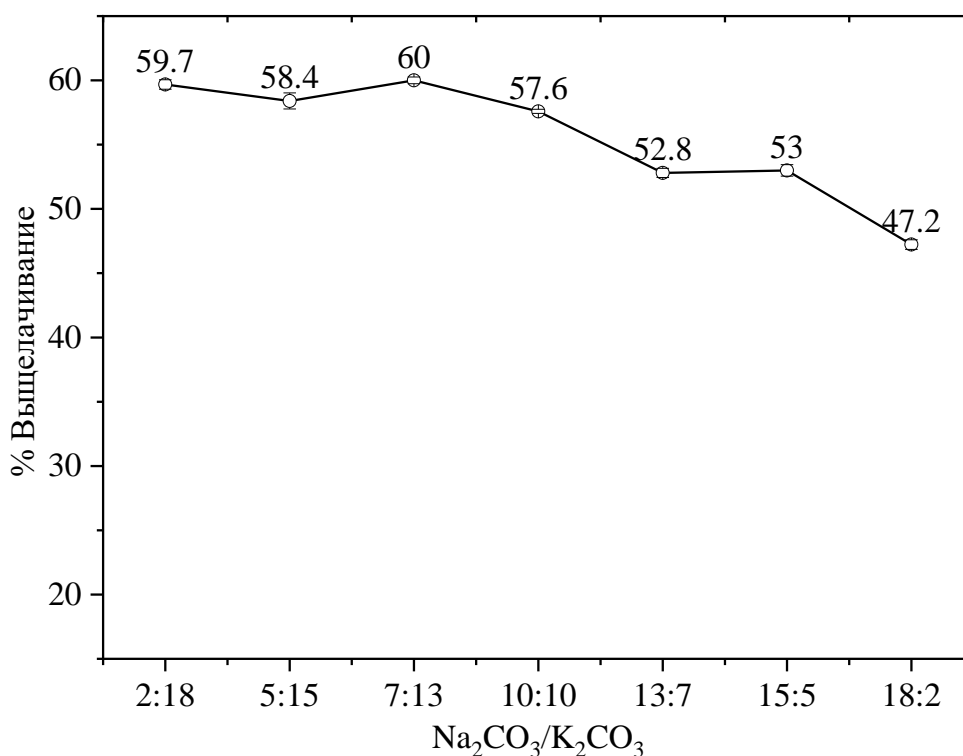


Рисунок 6.5: Выщелачивание иттрия из почвы водой в зависимости от соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ в смеси для спекания

6.3.2 Извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем (2-я система)

Как и в первой системе, к 2 г почвы были добавлена смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) и нитраты стабильных иттрия и стронция в молярном соотношении $\text{Y(III)}:\text{Sr(II)} = 10:1$. Эту подготовленную смесь затем прокаливали в течение одного часа при $300\text{ }^\circ\text{C}$, затем в течение пяти часов при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Когда прокаленный образец остывал до комнатной температуры его переносили в полипропиленовую пробирку объемом 50 мл и добавляли выщелачивающие растворы (1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). После двух часов контакта с образцом смесь центрифугировали, и итрий содержащий раствор использовали для экстракции. После регулировки pH итрий извлекали из нее с помощью раствора 0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК в толуоле при соотношении О:В 1:1 и времени контакта 10 мин. Используя раствор 0,5 моль/л HNO_3 при соотношении О:В 4:1, итрий был реэкстрагирован из органической фазы. Радиометрически и спектрофотометрически определяли ^{90}Y и стабильный Y(III) (Рисунок 6.6).

Одним из возможных превращений в процессе прокаливания является образование оксида металла (Ур. 4.2). $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ использовали для предотвращения образования металлов и гидроксида иттрия (Ур 4.4 и 4.5). Данные, по извлечению и стабильного иттрия из почвы, представлены в Таблица 6.3: для стабильного иттрия он составил 69.7%, а для ^{90}Y - 46% (LSC) и 36% (пластиковый сцинтиллятор).

Снижение извлечения иттрия в случае сочетания щелочного выщелачивания и щелочного спекания может быть связано с высокой ионной силой полученного раствора, поэтому мы уменьшили количество карбоната при спекании. Было исследовано соотношение 1:1:1 (Y: Na_2CO_3 : K_2CO_3). Для выщелачивания использовали смеси 1 моль/л NH_4HCO_3 , NaHCO_3 и K_2CO_3 с 0,3 моль/л лимонной кислотой. Лимонная кислота образует комплексы с иттрием, что повышает его растворимость и позволяет легче извлекать его из почвы. В Таблица 6.4 показано влияние лимонной кислоты на извлечение иттрия из почвы.

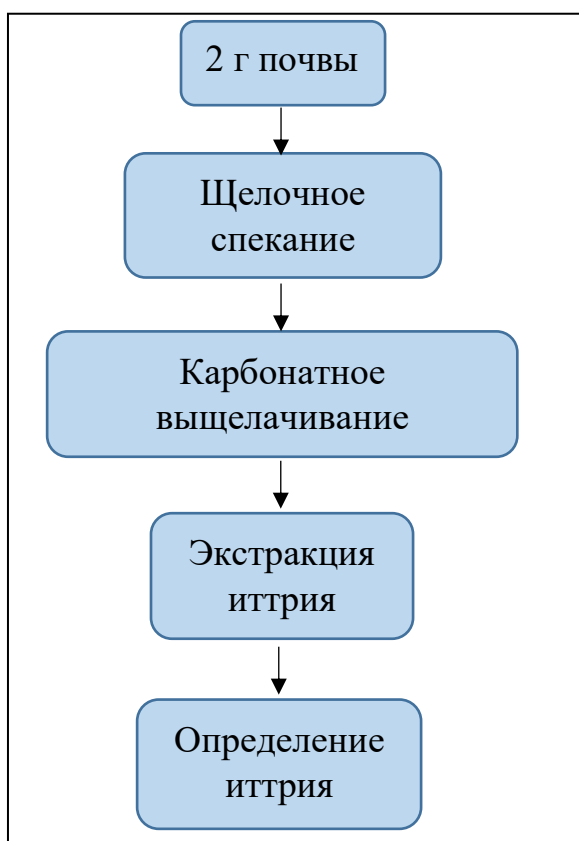


Рисунок 6.6: Общая схема извлечения иттрия из почвы после щелочного спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем

Таблица 6.3: Извлечение ^{90}Y и стабильного иттрия из почвы после щелочного обжига, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем

Метод измерения	Исх. концентрация иттрия	Определенный иттрий	% извлечения
Спектрофотометрический	19.5 ±0.2 мг/л	13.6 ±0.4 мг/л	69.7
Радиометрический (LSC)	1.0±0.02 Бк/г	0.46 ±0.02 Бк/г	46
Радиометрический (пластиковый сцинтиллятор)	1.0 ±0.02Бк/г	0.36 ±0.03 Бк/г	36

Смесь K_2CO_3 /лимонная кислота имеет наибольшее извлечение радионуклида ^{90}Y 67% (LSC), 65% (пластиковый сцинтиллятор) и стабильного иттрия – 68.3%.

Таблица 6.4: Влияние лимонной кислоты на извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем

Условия выщелачивания	Спектрофотометрический)		Радиометрически й (пластиковый сцинтиллятор)		Радиометрически й (LSC)	
	Y(III) мг/Л	% Извлечение	Проба Бк/г	% Извлечение	Проба Бк/г	% Извлечение
	ИК		ИК		ИК	
19.5 ±0.2		1.0 ±0.02		1.0 ±0.02		
13.8 +0.3	70.7	0.53 ±0.02	53	0.56 ±0.03	56	
1 моль/л NH_4HCO_3/ 0.3 моль/л лимонная кислота						
13.03 ±0.3	66.8	0.51 ±0.03	51	0.57 ±0.04	57	
1 моль/л NaHCO_3/ 0.3 моль/л лимонная кислота						
13.3 +0.2	68.3	0.65 +0.04	65	0.67 ±0.04	67	
1 моль/л K_2CO_3/ 0.3 моль/л лимонная кислота						

6.3.3 Извлечение иттрия из почвы после спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем (3-я система)

В этой системе к 2 г образца добавляли только нитраты стабильных иттрия и стронция в молярном соотношении $Y(III):Sr(II) = 10:1$. Подготовленную смесь обжигали 1 ч при 300 °С и 5 ч при 550 °С. После обжига образец охлаждали до комнатной температуры, переносили в 50 мл полипропиленовую пробирку и добавляли карбонатный раствор для выщелачивания иттрия. Суспензию перемешивали в течение 2 ч, затем разделяли фазы центрифугированием и водную фазу, содержащая иттрий, направляли на экстракцию после корректировки pH. Экстракцию раствором 0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК в толуоле проводили при соотношении О:В 1:1 и времени контакта 10 мин. Иттрий был реэкстрагирован из органической фазы с помощью 0,5 моль/л раствора HNO_3 при соотношении О:В 4:1 (см. общую схему на Рисунок 6.7).



Рисунок 6.7: Схема извлечения иттрия из почвы после спекания, карбонатного выщелачивания и экстракции

В Таблица 6.5 представлены данные по извлечению иттрия из почвы по схеме, представленной на Рисунок 6.7.

Очевиден большой разброс между радиометрическими (^{90}Y) и спектрофотометрическими (стабильный иттрий) данными. Это может быть связано с природой самого образца почвы, где радиоактивный иттрий более прочно связан с частицами почвы, чем носитель, добавленный непосредственно перед обработкой образцов. Следует отметить очень эффективное выщелачивание иттрия (70%) при добавлении лимонной кислоты к выщелачивающему раствору на основе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Но экстракция иттрия из такого раствора идет плохо (21%).

Поскольку добавка лимонной кислоты повышает степень выщелачивания иттрия, были проверены растворы, содержащие различные карбонаты и лимонную кислоту. В Таблица 6.6 представлены данные по выделению иттрия из почвы с помощью выщелачивающих смесей на основе лимонной кислоты и различных щелочных карбонатов

Таблица 6.5: Извлечение ^{90}Y и стабильного иттрия из почвы после спекания, карбонатного выщелачивания и экстракции

Условия выщелачивания	Спектрофотометрический				Радиометрический (пластиковый сцинтиллятор)	
	Y(III) мг/л	% извлечение	Y(III) мг/л	% извлечение	Проба Бк/г	% извлечение
	ИК 39.7 ±0.8		реэкстракция		ИК 1.0 ±0.02	
1 моль/л Na_2CO_3	24.2±0.5	61	24.8 ±0.6	62.5	0.43 ±0.02	43
1 моль/л K_2CO_3	26.6±0.8	67	25.3 ±1.3	63.7	0.34 ±0.01	34
1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	25.7±0.2	65	23.6 ±0.6	59.4	0.27 ±0.01	27
0.3 моль/л лимонной кислоты	27.9±1.2	70.3	8.4 ±0.2	21.2	0.26 ±0.02	26

Видно, что максимально полное извлечение иттрия происходит при его выщелачивании смесью 1 моль/л K_2CO_3 и 0,3 моль/л лимонной кислоты: для ^{90}Y 62% (LSC), 61% (пластиковый счетчик), а для стабильного иттрия - 65%. Важно отметить, что этот выщелачивающий раствор обеспечивает практически одинаковое извлечение из почвы как стабильного, так и радиоактивного иттрия.

Таблица 6.6: Извлечение иттрия из почвы с использованием выщелачивающих растворов на основе лимонной кислоты и различных карбонатов с последующей экстракцией

Условия выщелачивания	Спектрофотометрический		Радиометрический (пластиковый сцинтиллятор)		Радиометрический (LSC)	
	Y(III) мг/л	% извлечение	Проба, Бк/г	% извлечение	Проба Бк/г	% извлечение
	ИК		ИК		ИК	
	19.5 ±0.2		1.0 ±0.02		1.0 ±0.02	
1 моль/л NH_4HCO_3 / 0.3 моль/л лимонная кислота	13.2 ±0.3	67.7	0.54 ±0.02	54	0.55 ±0.03	55
1 моль/л $NaHCO_3$ / 0.3 моль/л лимонная кислота	13.6 ±0.3	69.7	0.51 ±0.4	51	0.56 ±0.01	56
1 моль/л K_2CO_3 / 0.3 моль/л лимонная кислота	12.7 ±0.3	65.1	0.61 ±0.2	61	0.62 ±0.03	62

6.4 Заключение к Главе 6

В этой главе описана разработка и демонстрация метода прямого быстрого определения ^{90}Sr в почве по его дочернему ^{90}Y (Ур. 6.9), после карбонатного выщелачивания и экстракционного отделения от ^{90}Sr . Перед выщелачиванием, в образец почвы вводится метка стабильного иттрия для определения степени его извлечения, затем проба прокаливается, проводится выщелачивание иттрия

карбонатным раствором с последующим экстракционным выделением. Из проверенных выщелачивающих агентов наиболее полное выделение иттрия из почвы продемонстрировал карбонат аммония. Но максимальная экстракция иттрия наблюдается из растворов карбоната калия. Оптимальным агентом оказался раствор карбоната калия с добавкой лимонной кислоты, обеспечивающий и хорошее выщелачивание иттрия из почвы и его последующую полную экстракцию.

$$A_{90\text{Sr}} = A_{90\text{Y}} \quad (6.9)$$

где $A_{90\text{Sr}}$ и $A_{90\text{Y}}$ — активности ^{90}Sr и ^{90}Y соответственно.

Были проверены три системы для выделения иттрия из почвы, отличающиеся условиями спекания и выщелачивания. В 1-ой системе пробу почвы спекали с карбонатом натрия/калия, а иттрий выщелачивали водой. Во 2-ой системе пробу почвы спекали с карбонатом натрия/калия, а иттрий выщелачивали карбонатным раствором. В 3-ей системе пробу почвы спекали без карбонатных добавок, а иттрий выщелачивали карбонатным раствором.

Все три системы позволяют достаточно эффективно выделить иттрий-90 из почвы (см. Таблица 6.7).

Из приведенных в Таблице 6.7. данных видно, что для максимально полного выделения из почвы и стабильного и радиоактивного иттрия необходимо использовать карбонат калия либо при спекании пробы, либо при выщелачивании иттрия. В этом случае ошибка определения ^{90}Sr в почве по его дочернему ^{90}Y не превышает 5%.

Таблица 6.7: Определение ^{90}Sr по его дочернему ^{90}Y в почве после спекания (1 ч при 300°C и 5 ч при 550°C), выщелачивания с использованием различных щелочных карбонатов и последующей экстракцией смесью 2,3ДГН+МТОАК

Выщелачиваю щие смеси	Условия спекани я	Радиометрический (пластиковый сцинтиллятор)		Радиометрический (LSC)	
		определено Бк/г	Ошибка (абс.%)	определено Бк/г	Ошибка (абс.%)
1-я система					
H_2O	$(\text{Na}_2\text{CO}_3/K_2\text{CO}_3)$	0.94	-6	0.84	-16
2-я система					
1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{Na}_2\text{CO}_3/K_2\text{CO}_3)$	0.52	-48	0.66	-34
1 моль/л $\text{NH}_4\text{HCO}_3/0.3$ моль/л лимонной кислоты	$(\text{Na}_2\text{CO}_3/K_2\text{CO}_3)$	0.75	-25	0.79	-21
1 моль/л $\text{NaHCO}_3/0.3$ моль/л лимонной кислоты	$(\text{Na}_2\text{CO}_3/K_2\text{CO}_3)$	0.76	-24	0.85	-15
1 моль/л $\text{K}_2\text{CO}_3/0.3$ моль/л лимонной кислоты	$(\text{Na}_2\text{CO}_3/K_2\text{CO}_3)$	0.95	-5	0.98	-2
3-я система					
1 моль/л $\text{NH}_4\text{HCO}_3/0.3$ моль/л лимонной кислоты	--	0.83	-17	0.81	-19
1 моль/л $\text{NaHCO}_3/0.3$ моль/л лимонной кислоты	--	0.73	-27	0.80	-20
1 моль/л $\text{K}_2\text{CO}_3/0.3$ моль/л лимонной кислоты	--	0.94	-6	0.95	-5

Примечание: начальная концентрация ^{90}Sr и ^{90}Y в образце составляет $1,00 \pm 0,02$ Бк/г

Итоговые выводы

1. Разработан метод извлечения иттрия-90 из почвы с использованием выщелачивающих растворов карбонатов щелочных металлов, с последующим экстракционным отделением иттрия-90 от стронция-90 и стабильных компонентов почвы.
2. Определены растворимость и кинетика растворения оксида иттрия в растворе щелочных металлов и карбоната аммония: в 1 моль/л Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворяется от 1,7 до 2,8 г/л (до 0,03 моль/л Y), а скорость растворения в среднем составляет 0,2 г/с·м².
3. Для экстракции иттрия из карбонатной среды с $\text{pH} \geq 13$ и отделения от стронция предложено использовать 8-гидроксихинолин и 2,3-дигидроксиафталин. Для 8ГХ $\lg D_Y$ составил 2,60 в 2-нитротолуоле и 2,03 в BuAc. Коэффициент разделения $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ превышает 30 в 2-нитротолуоле. Экстракция иттрия 2,3ДГН менее эффективна по причине его значительной (более 75%) вымываемости в карбонатно-щелочные растворы.
4. Иттрий эффективно экстрагируется из карбонатной среды синергетными смесями метилтриоктиламмония с 2,3ДГН или 8ГХ. В этих экстракционных системах катион МТОАК образует ионные пары как с анионом самого экстрагента, так и с анионными комплексами иттрия, что повышает гидрофобность экстрагируемого сольвата М-Л-МТОАК и уменьшает переход экстрагента (2,3ДГН или 8ГХ) в щелочную водную фазу. В экстракционной системе 2,3ДГН/МТОАК/толуол достигнуты очень высокие коэффициенты разделения иттрия и стронция ($\lg SF_{Y/Sr} = 5,5$).
5. Сольват иттрия с 2,3ДГН, по данным РСА, обладает сэндвичеподобной структурой. Методом ESI-MS (-) в экстрактах иттрия идентифицированы ди- и трисольваты: $m/z(-)$ 195.02 $[\text{YL}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3-}$, $m/z(-)$ 268.8962 $[\text{YL}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, $m/z(-)$ 365.06 $[\text{YL}_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$, $m/z(-)$ 492.7955 $[\text{YL}_2(\text{BuAc})_4(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$. 8-гидроксихинолин образует с иттрием преимущественно пентасольваты: 212.04 $[\text{Y}(\text{8ГХ})_3(\text{BuAc})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]^{4-}$, $m/z(-)$

279.917 $[\text{Y}(\text{8ГХ})_5(\text{BuAc})_2(\text{H}_2\text{O})\text{CO}_3]^{4-}$, m/z(-) 222.04 $[\text{Y}(\text{8ГХ})_5(\text{H}_2\text{O})\text{CO}_3]^{4-}$, m/z(-)
418 $[\text{Y}(\text{8ГХ})_5(\text{BuAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{CO}_3]^{3-}$.

6. Для эффективного (более 89%) выщелачивания оксида иттрия из твердых проб предложено использовать растворы карбонатов щелочных металлов или аммония. Полнота выщелачивания повышается при добавлении лимонной кислоты.
7. Разработана методика и проведено определение ^{90}Sr в образцах почвы по его дочернему изотопу ^{90}Y . Извлечение ^{90}Y после щелочного спекания пробы (почва/ Na_2CO_3 / $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1/1/1$), выщелачивания иттрия-90 раствором 1 моль/л $\text{K}_2\text{CO}_3 + 0,3$ моль/л лимонной кислоты и экстракционного отделения от макрокомпонентов раствором 2,3ДГН+МТОАК в толуоле, позволяет определять содержание ^{90}Sr в почве с ошибкой менее 5%.

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 2.1: Схема распада ^{90}Sr	120
Рисунок 2.2: Общая схема процесса разделения радионуклидов в пробах окружающей среды Предварительная обработка образцов Sr	124
Рисунок 2.3: Схема очистки ^{90}Sr методом соосаждения дымящейся HNO_3	128
Рисунок 2.4: Предлагаемая новая схема определения ^{90}Sr по его дочернему ^{90}Y	138
Рисунок 3.1: Химическая формула Арсеназо III	142
Рисунок 3.2: Спектры комплексов Y-A3-III	143
Рисунок 3.3: Калибровочный график для определения Y(III) с Арсеназо A3-III ..	144
Рисунок 4.1: Адсорбция карбоната Y(III) в присутствии Al_2O_3 и SiO_2 (силикагель)	153
Рисунок 4.2: Скорость растворения Y(III) в различных щелочных средах за 120 мин, диск 0,03 г Y_2O_3	154
Рисунок 5.1: Влияние pH водной фазы на экстракцию иттрия 8ГХ	159
Рисунок 5.2: Изотерма экстракции Y(III) 8ГХ в 2-нитротолуоле и BuAc	160
Рисунок 5.3: D_Y и D_{Sr} при экстракции 0,001 моль/л 8ГХ, 0,5 моль/л K_2CO_3 (Y(III) $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Sr(II) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)	161
Рисунок 5.4: $SF_{Y/\text{Sr}}$ при экстракции 0,001 моль/л 8ГХ, 0,5 моль/л K_2CO_3 (Y(III) $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Sr(II) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)	161
Рисунок 5.5: спектр 8ГХ в органической (А) и водной карбонатной (В) фазах после экстракции	162
Рисунок 5.6: Масс-спектры отрицательных ионов ESI-MS(-); (А) 8ГХ и (В) Y-8Х.	164
Рисунок 5.7: Экстракция иттрия 2,3ДГН, 4ТБДГБ, 1,2ДГБ и 1,1'-би-2-нафтола в BuAc, 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л лиганда	165
Рисунок 5.8: Спектр 2,3ДГН; (А) в BuAc, (В) в водном растворе после экстракции	167
Рисунок 5.9: Структура комплекса Y-2,3ДГН по данным РСА	168

Рисунок 5.10: Масс-спектры ESI-MS(-) отрицательных ионов А) 2,3ДГН, В) Y-2,3ДГН.....	169
Рисунок 5.11: Зависимость D_Y от концентрации МТОАК в толуоле и BuAc; 0,001 моль/л Y(III), pH $13 \pm 0,1$	170
Рисунок 5.12: Экстракция иттрия в растворителях BuAc (А) и толуоле (В); 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л (L) (L: 2,3ДГН, 1,2ДГБ, 8ГХ и 4ТБДГБ)/0,015 моль/л МТОАК.	173
Рисунок 5.13: Содержание 2,3ДГН в водной фазе при экстракции Y(III) в отсутствие и в присутствии МТОАК (растворитель – BuAc).....	174
Рисунок 5.14: Экстракция иттрия 2,3ДГН/МТОАК в толуоле и BuAc: 0,001 моль/л Y(III), 0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК.....	174
Рисунок 5.15: UV-спектр 2,3ДГН/МТОАК в BuAc(А) и водной фазе (В).....	175
Рисунок 5.16: UV-спектр 8ГХ/МТОАК в BuAc(А) и водной фазе (В)	176
Рисунок 5.17: Молярное соотношение (А) 2, 3ДГН/МТОАК и (В) 8ГХ/МТОАК; 0,005 моль/л в толуоле, 0,001 моль/л иттрия.....	177
Рисунок 5.18: Изотерма экстракции Y(III) с использованием $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Y(III) и 0,01 моль/л 2,3ДГН/0,015 моль/л МТОАК в толуоле и BuAc	178
Рисунок 5.19: Степень реэкстракции Y(III) различными органическими и минеральными кислотами из насыщенной органической фазы 0,01 моль/л 2,3ДГН, 0,015 моль/л МТОАК.....	179
Рисунок 5.20: Эксперимент по регенерации экстрагента 2,3ДГН/МТОАК Y(III) в карбонатной среде.....	180
Рисунок 5.21: Влияние времени контакта фаз на экстракцию иттрия	181
Рисунок 5.22: $\lg SF_{Y/Sr}$ 2,3ДГН/МТОАК и 8ГХ/МТОАК: $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л Y(III), $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Sr(II) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [L] и $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л МТОАК в BuAc и толуоле.....	182
Рисунок 5.23: Извлечение иттрия в зависимости от содержания Al(III), Pb(II), Zn(II) и Si(IV)	183
Рисунок 5.24: ИКС экстракционных систем; (А) с 2,3ДГН и (В) 8ГХ.....	184

Рисунок 5.25: Графическое представление исследования экстракции иттрия из карбонатных сред с помощью смеси гидроксилсодержащих лигандов и карбоната метилтриоктил аммония.....	186
Рисунок 6.1: Влияние органических кислот на D_Y ; 0,001 моль/л $Y(III)$, 0,01 моль/л 2,3ДГН и 0,015 моль/л МТОАК в толуоле.....	188
Рисунок 6.2: Выщелачивание иттрия после карбонатного спекания.....	190
Рисунок 6.3: Общее извлечение иттрия после щелочно-карбонатного спекания, выщелачивания и экстракции.....	190
Рисунок 6.4: Общая схема извлечения иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции растворителем.....	192
Рисунок 6.5: Выщелачивание иттрия из почвы водой в зависимости от соотношения Na_2CO_3/K_2CO_3 в смеси для спекания.....	194
Рисунок 6.6: Общая схема извлечения иттрия из почвы после щелочного спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем.....	195
Рисунок 6.7: Схема извлечения иттрия из почвы после спекания, карбонатного выщелачивания и экстракции.....	197

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 2.1: Растворимость Ca, Sr, Ba и Pb в азотной кислоте (мг/л) при 25 °С...	127
Таблица 3.1: Химическая структура исследованных лигандов	140
Таблица 4.1: Растворимость Y(III) г/л в карбонатной среде	147
Таблица 4.2: Температуры плавления выбранных щелочных солей.....	148
Таблица 4.3: Спекание с Na ₂ CO ₃ в течение 1 часа при 900 °С.....	149
Таблица 4.4: Спекание с NaOH/Na ₂ CO ₃ в течение 1 часа при 300 °С	150
Таблица 4.5: Спекание с Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ в течение 1 часа при 600 °С.....	150
Таблица 4.6: Влияние алюминия и кремния на извлечение Y(III) при комнатной температуре.....	151
Таблица 4.7: Извлечение Y(III) после спекания с Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ при 600 °С.....	151
Таблица 4.8: Извлечение Y(III) после спекания с NaOH/Na ₂ CO ₃ при 300 °С	152
Таблица 4.9: Извлечение Y(III) после спекания с Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ при 600 °С.....	152
Таблица 4.10: Исследование растворимости и кинетики растворения иттрия с помощью различных щелочных агентов.....	154
Таблица 5.1: физические свойства разбавителей, использованных в данной работе	157
Таблица 5.2: D _Y при экстракции 0,002 моль/л Y(III) раствором 0,02 моль/л 8ГХ из карбонатной среды.....	158
Таблица 5.3: Лиганды, использованные для извлечения иттрия из карбонатных сред.....	172
Таблица 6.1:Извлечение ⁹⁰ Y и стабильного иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции растворителем.....	193
Таблица 6.2: влияние H ₂ O ₂ и лимонной кислоты на извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, выщелачивания водой и экстракции.....	193
Таблица 6.3: Извлечение ⁹⁰ Y и стабильного иттрия из почвы после щелочного обжига, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем.....	196

Таблица 6.4: Влияние лимонной кислоты на извлечение иттрия из почвы после щелочного спекания, щелочного карбонатного выщелачивания и экстракции растворителем.....	196
Таблица 6.5: Извлечение ^{90}Y и стабильного иттрия из почвы после спекания, карбонатного выщелачивания и экстракции.....	198
Таблица 6.6: Извлечение иттрия из почвы с использованием выщелачивающих растворов на основе лимонной кислоты и различных карбонатов с последующей экстракцией.....	199
Таблица 6.7: Определение ^{90}Sr по его дочернему ^{90}Y в почве после спекания (1 ч при 300°C и 5 ч при 550°C), выщелачивания с использованием различных щелочных карбонатов и последующей экстракцией смесью 2,3ДГН+МТОАК.....	201

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. David Allan Atwood. Radionuclides in the Environment / ed. Atwood D.A. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2013. 544 p.
2. Handbook of Radioactivity Analysis 4th Edition Volume 2: Radioanalytical Applications / ed. Michael L'Annunziata.
3. Semenishchev V.S., Voronina A.V. Isotopes of Strontium: Properties and Applications. 2020. P. 25–42.
4. Tazoe H. et al. Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring // Talanta. 2016. Vol. 152. P. 219–227.
5. Rondahl S.H., Ramebäck H. Evaluation of different methods for measuring ^{89}Sr and ^{90}Sr : Measurement uncertainty for the different methods as a function of the activity ratio // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 140. P. 87–95.
6. Vajda N., Kim C.-K. Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology // Appl. Radiat. Isot. 2010. Vol. 68, № 12. P. 2306–2326.
7. Zhang Z. et al. Activity of ^{90}Sr in Fallout Particles Collected in the Difficult-to-Return Zone around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant // Environ. Sci. & Technol. 2019. Vol. 53, № 10. P. 5868–5876.
8. Yanagisawa K. et al. Online solid-phase extraction–inductively coupled plasma–quadrupole mass spectrometric quantification of ^{90}Sr using $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope dilution method // Talanta. 2022. Vol. 244. P. 123442.
9. Zhang Z. et al. Activity of ^{90}Sr in Fallout Particles Collected in the Difficult-to-Return Zone around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant // Environ. Sci. Technol. 2019. Vol. 53, № 10. P. 5868–5876.
10. Tovedal A., Nygren U., Ramebäck H. Methodology for determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in radiological emergency: I. Scenario dependent evaluation of potentially interfering radionuclides // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 282, № 2. P. 455–459.
11. John Emsley. The Periodic Table: Nature's Building Blocks. England, UK: Oxford University Press, 2011. P. 491–498.
12. Tickner B.J. et al. The use of yttrium in medical imaging and therapy: historical background and future perspectives // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol. 49, № 17. P. 6169–6185.

13. Nystrom A., Thoennesen M. Discovery of yttrium, zirconium, niobium, technetium, and ruthenium isotopes // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2012. Vol. 98, № 2. P. 95–119.
14. Chakravarty R., Dash A. Availability of Yttrium-90 from Strontium-90: A Nuclear Medicine Perspective // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2012. Vol. 27, № 10. P. 621–641.
15. Vajda N. et al. Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1992. Vol. 162, № 2. P. 307–323.
16. Amr M.A. et al. Ultra-trace determination of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{239}Pu , and ^{240}Pu by triple quadruple collision/reaction cell-ICP-MS/MS: Establishing a baseline for global fallout in Qatar soil and sediments // *J. Environ. Radioact.* 2016. Vol. 153. P. 73–87.
17. Sahoo S.K. et al. Strontium-90 activity concentration in soil samples from the exclusion zone of the Fukushima daiichi nuclear power plant // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 23925.
18. Michel H. et al. Soil and sediment sample analysis for the sequential determination of natural and anthropogenic radionuclides // *Talanta*. 2008. Vol. 74, № 5. P. 1527–1533.
19. Maxwell S.L., Culligan B.K., Shaw P.J. Rapid determination of radiostrontium in large soil samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295, № 2. P. 965–971.
20. Maxwell S.L. et al. Rapid method to determine $^{89/90}\text{Sr}$ in steel samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 314, № 1. P. 439–450.
21. Grahek Ž., Zečević N., Lulić S. Possibility of rapid determination of low-level ^{90}Sr activity by combination of extraction chromatography separation and Cherenkov counting // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 399, № 3. P. 237–247.
22. Dai X., Kramer-Tremblay S. Five-Column Chromatography Separation for Simultaneous Determination of Hard-to-Detect Radionuclides in Water and Swipe Samples // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86, № 11. P. 5441–5447.
23. Uesugi M. et al. Rapid method for determination of ^{90}Sr in seawater by liquid scintillation counting with an extractive scintillator // *Talanta*. 2018. Vol. 178. P. 339–347.
24. Froidevaux P., Geering J.-J., Valley J.-F. ^{90}Sr in deciduous teeth from 1950 to 2002: The Swiss experience // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 367, № 2–3. P. 596–605.
25. Koarai K. et al. ^{90}Sr in teeth of cattle abandoned in evacuation zone: Record of pollution from the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plant accident // *Sci. Rep.*

2016. Vol. 6, № 1. P. 24077.
26. Koarai K. et al. ^{90}Sr specific activity of teeth of abandoned cattle after the Fukushima accident – teeth as an indicator of environmental pollution // *J. Environ. Radioact.* 2018. Vol. 183. P. 1–6.
 27. Sadi B.B. et al. Emergency Radiobioassay Method for Determination of ^{90}Sr and ^{226}Ra in a Spot Urine Sample // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87, № 15. P. 7931–7937.
 28. Hawkins C.A. et al. Novel tandem column method for the rapid isolation of radiostrontium from human urine // *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 746. P. 114–122.
 29. Amano H. et al. Method for rapid screening analysis of Sr-90 in edible plant samples collected near Fukushima, Japan // *Appl. Radiat. Isot.* 2016. Vol. 112. P. 131–135.
 30. Fujimoto K. et al. Use of Otolith for Detecting Strontium-90 in Fish from the Harbor of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant // *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49, № 12. P. 7294–7301.
 31. Lopes I. et al. Quality control assurance of strontium-90 in foodstuffs by LSC // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. Vol. 93. P. 29–32.
 32. Miki S. et al. Concentrations of ^{90}Sr and ^{137}Cs / ^{90}Sr activity ratios in marine fishes after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident // *Fish. Oceanogr.* 2017. Vol. 26, № 2. P. 221–233.
 33. Guérin N. et al. An improved method for the rapid determination of ^{90}Sr in cow's milk // *J. Environ. Radioact.* 2017. Vol. 175–176. P. 115–119.
 34. Kabai E. et al. Fast method and ultra fast screening for determination of ^{90}Sr in milk and dairy products // *Sci. Total Environ.* 2011. Vol. 410–411. P. 235–240.
 35. Kabai E. et al. Combined method for the fast determination of pure beta emitting radioisotopes in food samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 311, № 2. P. 1401–1408.
 36. Chung K.H. et al. Rapid determination of radiostrontium in milk using automated radionuclides separator and liquid scintillation counter // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, № 1. P. 293–300.
 37. Herranz M. et al. Analysis of the use of the IAEA rapid method of ^{89}Sr and ^{90}Sr in milk for environmental monitoring // *J. Environ. Radioact.* 2017. Vol. 177. P. 48–57.
 38. Zhong N. et al. Analytical Methods for the Determination of ^{90}Sr and $^{239,240}\text{Pu}$ in Environmental Samples // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 6. P. 1912.
 39. Bojanowski R., Knapinska-Skiba D. Determination of low-level ^{90}Sr in

- environmental materials: A novel approach to the classical method // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1990. Vol. 138, № 2. P. 207–218.
40. Chobola R. et al. Rapid determination of radiostrontium isotopes in samples of NPP origin // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. Vol. 267, № 2. P. 297–304.
 41. Tayeb M., Dai X., Sdraulig S. Rapid and simultaneous determination of Strontium-89 and Strontium-90 in seawater // *J. Environ. Radioact.* 2016. Vol. 153. P. 214–221.
 42. EML D. (EML is currently part of the D. “HASL-300 Method Sr-03-RC: Strontium-90 in Environmental Samples.” 1997. EML Procedures Manual, HASL-300, 28th Edition p.
 43. Livens F. Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook // *J. Environ. Radioact.* 1990. Vol. 11, № 2. P. 201–202.
 44. Macholz R. Measurements of radionuclides in food and the environment. A Guidebook (Technical Report Series No. 295). 169 Seiten, 18 Tab. International Atomic Energy Agency, Vienna 1989. Preis: 480,— ÖS // *Food / Nahrung.* 1990. Vol. 34, № 3. P. 301–301.
 45. Južnič K., Fedina S. Radiochemical determination of ^{90}Sr and ^{86}Sr in soil // *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie.* 1986. Vol. 323, № 3. P. 261–263.
 46. WILKEN R.-D., OIEHL R. Strontium-90 in Environmental Samples from Northern Germany before and after the Chernobyl Accident // *ract.* 1987. Vol. 41, № 4. P. 157–162.
 47. Popov L. et al. Separation of strontium from calcium by the use of sodium hydroxide and its application for the determination of long-term background activity concentrations of ^{90}Sr in 100 km area around Kozloduy Nuclear Power Plant (Bulgaria) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 279, № 1. P. 49–64.
 48. Satoh K. et al. Ion-Pair Solvent Extraction of EDTA Anions with Tetraalkylammonium Ions in Various Organic Solvents // *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* 2006. Vol. 137, № 11. P. 1375–1383.
 49. Sheha R.R. et al. Removal of ethylenediaminetetraacetic acid and its cobalt complex by layered double hydroxide/titanium dioxide from aqueous solution // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, № 35. P. 16466–16472.
 50. Borcharding J., Nies H. An improved method for the determination of ^{90}Sr in large samples of seawater // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1986. Vol. 98, № 1. P. 127–131.
 51. Clark S.B. Separation and determination of radiostrontium in calcium carbonate matrices of biological origin // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1995. Vol. 194, №

2. P. 297–302.
52. Baratta E.J., Ferri E.S. Determination of strontium-90 in human bones by tributyl phosphate // *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39, № 7. P. 846–847.
 53. Lapid J. et al. A rapid method for the determination of radiostrontium in river water // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1984. Vol. 86, № 5. P. 321–326.
 54. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89, № 26. P. 7017–7036.
 55. Kinard W.F., McDowell W.J. Crown ethers as size-selective synergists in solvent extraction systems: A new selectivity parameter // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981. Vol. 43, № 11. P. 2947–2953.
 56. Sekine T., Shioda K., Hasegawa Y. Solvent extraction of lead(II) and strontium(II) as dibenzo-18-crown-6 complexes with picrate ion // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. Vol. 41, № 4. P. 571–573.
 57. Blasius E., Klein W., Schön U. Separation of strontium from nuclear waste solutions by solvent extraction with crown ethers // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1985. Vol. 89, № 2. P. 389–398.
 58. Kimura T. et al. SEPARATION OF STRONTIUM ION FROM A LARGE AMOUNT OF CALCIUM ION BY THE USE OF A MACROCYCLIC ETHER // *Chem. Lett.* 1977. Vol. 6, № 5. P. 563–564.
 59. Tait D., Wiechen A. Use of liquid scintillation counting for fast determination of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in milk // *Sci. Total Environ.* 1993. Vol. 130–131. P. 447–457.
 60. Vaney B. et al. Rapid trace determination of radiostrontium in milk and drinking water // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1989. Vol. 134, № 1. P. 87–95.
 61. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. EXTRACTION OF STRONTIUM FROM NITRIC ACID SOLUTIONS USING DICYCLOHEXANO-18-CROWN-5 AND ITS DERIVATIVES // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1990. Vol. 8, № 4–5. P. 557–572.
 62. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. SREX: A NEW PROCESS FOR THE EXTRACTION AND RECOVERY OF STRONTIUM FROM ACIDIC NUCLEAR WASTE STREAMS // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1991. Vol. 9, № 1. P. 1–25.
 63. Kumar A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Extraction of Radiostrontium from Nitric Acid Medium Using Di-t-Butyl Cyclohexano 18Crown6 in an Aliphatic Alcohol Mixture Diluent // *Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1999. Vol. 85, № 3–4. P. 113–118.
 64. Koprda V., Ščasár V. Extraction of radiostrontium from the mixture of radionuclides in milk using dicarbonyl of cobalt // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1983. Vol.

- 77, № 1. P. 71–78.
65. Kyrš M., Selucký P. Rapid concentrating of radiostrontium from model fallout, drinking and technological water, using solvent extraction with cobalt dicarbollide and Slovafof 909 // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1993. Vol. 172, № 2. P. 213–221.
66. Makrlík E., Vaňura P., Selucký P. Solvent extraction of microamounts of cesium into nitrobenzene using ammonium and thallium dicarbollylcobaltates in the presence of 2,3-naphtho-15-crown-5 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 281, № 3. P. 547–551.
67. Li Y. et al. Investigation of intermolecular interactions of mixed extractants of quaternary phosphonium or ammonium chlorides and bis(2,4,4-ethylhexyl)phosphoric acid for metal separation // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 62. P. 56772–56779.
68. Blake C., Baes C., Brown K. Solvent Extraction with Alkyl Phosphoric Compounds // *Ind. Eng. Chem.* 1958. Vol. 50, № 12. P. 1763–1767.
69. Santhi P.B. et al. Liquid-liquid extraction of yttrium (III) with mixtures of organophosphorus extractants: theoretical analysis of extraction behaviour // *Hydrometallurgy.* 1991. Vol. 27, № 2. P. 169–177.
70. Tong H. et al. Synergistic extraction of Ce(IV) and Th(IV) with mixtures of Cyanex 923 and organophosphorus acids in sulfuric acid media // *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 118. P. 487–491.
71. Kumar B.N. et al. Synergistic Solvent Extraction of Neodymium(III) from Chloride Solutions using a Mixture of Triisooctylamine and bis(2,4,4-Trimethylpentyl) Monothiophosphinic Acid // *Sep. Sci. Technol.* 2014. Vol. 49, № 1. P. 130–136.
72. Liu Y., Lee M.S. Analysis of the Interaction between Organophosphorus Acid and Tertiary Amine Extractants in the Binary Mixtures by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016. Vol. 34, № 1. P. 74–85.
73. Gómez-Sánchez D.L. et al. Relative distribution enhancement: a new factor for the evaluation of synergistic solvent extraction // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021. Vol. 96, № 10. P. 2827–2836.
74. Dashti S. et al. Synergistic effects of Ionquest 801 and Cyanex 572 on the solvent extraction of rare earth elements (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, and Er) from a chloride medium // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 279. P. 119797.
75. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether // *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63, № 5. P. 522–525.

76. Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1992. Vol. 161, № 2. P. 575–583.
77. Lamb J.D. et al. Ion chromatographic separation for analysis of radiostrontium in nuclear reprocessing solutions of high ionic strength // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 1989. Vol. 134, № 2. P. 317–331.
78. Lazare L., Crestey C., Bleistein C. Measurement of ^{90}Sr in primary coolant of pressurized water reactor // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 279, № 2. P. 633–638.
79. Fjeld R.A. et al. Measurement of radionuclides using ion chromatography and on-line radiation detection // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 263, № 3. P. 635–640.
80. Günther K., Lange S., Veit M. A rapid method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr by Cerenkov counting // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67, № 5. P. 781–785.
81. Taylor V.F., Evans R.D., Cornett R.J. Determination of ^{90}Sr in contaminated environmental samples by tuneable bandpass dynamic reaction cell ICP–MS // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 387, № 1. P. 343–350.
82. Feuerstein J. et al. Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS) // *J. Environ. Radioact.* 2008. Vol. 99, № 11. P. 1764–1769.
83. Sajeniouk A.D. Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 264, № 2. P. 337–342.
84. Paulo E. O. Lainetti¹, Vitor F. Garcia¹ G.B. No Title // Molten salt oxidation as a technique for decommissioning - selection of low melting point salt mixtures. 2013. P. 24–29.
85. Segal M.G., Sellers R.M. Kinetics of metal oxide dissolution. Reductive dissolution of nickel ferrite by tris(picolinato)vanadium(II) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1982. Vol. 78, № 4. P. 1149.
86. Skopenko V. V., Kokozei V.N., Vasil'eva O.Y. Kinetics of dissolution of metal powders and metal oxides // *Theor. Exp. Chem.* 1995. Vol. 31, № 5. P. 230–243.
87. Antonel P.S. et al. The Kinetics of Dissolution Revisited // *J. Chem. Educ.* 2003. Vol. 80, № 9. P. 1042.
88. Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium. moscow, 1966.

89. de Vasconcellos M.E. et al. Enrichment of yttrium from rare earth concentrate by ammonium carbonate leaching and peroxide precipitation // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 418, № 1–2. P. 200–203.
90. Paulo E. O. Lainetti, Vitor F. Garcia G.B. MOLTEN SALT OXIDATION AS A TECHNIQUE FOR DECOMMISSIONING - SELECTION OF LOW MELTING POINT SALT MIXTURES. 2013.
91. Smirnov I. et al. YTTRIUM-90 SEPARATION IN CARBONATE MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION // *RAD Conference Proceedings*. RAD Centre, 2021.
92. Tian M. et al. Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements // *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 111–112. P. 109–113.
93. Wu D., Zhang Q., Bao B. Synergistic Effects in Extraction and Separation of Praseodymium(III) and Neodymium(III) with 8-Hydroxyquinoline in the Presence of 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46, № 19. P. 6320–6325.
94. Wu D., Zhang Q., Bao B. Solvent extraction of Pr and Nd (III) from chloride-acetate medium by 8-hydroquinoline with and without 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester as an added synergist in heptane diluent // *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 88, № 1–4. P. 210–215.
95. TIAN M., JIA Q., LIAO W. Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302 // *J. Rare Earths*. 2013. Vol. 31, № 6. P. 604–608.
96. Smirnov I. et al. Selective yttrium recovery from carbonate media with a new mixture of quaternary ammonium carbonate and different polyphenolic ligands // *Book of Abstracts*. RAD Centre, 2022.
97. Kuipa P.K., Hughes M.A. Diluent effect on the solvent extraction rate of copper // *Sep. Sci. Technol.* 2002. Vol. 37, № 5. P. 1135–1152.
98. Batchu N.K., Binnemans K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 177. P. 146–151.
99. Giernoth R. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4th Ed. By Christian Reichardt and Thomas Welton. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 48. P. 11289–11289.
100. Agnes G.R., Horlick G. Electrospray Mass Spectrometry as a Technique for Elemental Analysis: Preliminary Results // *Appl. Spectrosc.* 1992. Vol. 46, № 3. P. 401–406.

101. Moulin C. et al. Speciation of Uranium by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Comparison with Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence // *Appl. Spectrosc.* 2000. Vol. 54, № 6. P. 843–848.
102. Collins R.N. et al. Determination of Metal–EDTA Complexes in Soil Solution and Plant Xylem by Ion Chromatography–Electrospray Mass Spectrometry // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35, № 12. P. 2589–2593.
103. Lamouroux C. et al. Characterization of zirconium complexes of interest in spent nuclear fuel reprocessing by electrospray ionization mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 14, № 19. P. 1869–1877.
104. Groenewold G.S., Gaumet J.-J. Characterization of Ce³⁺-tributyl phosphate coordination complexes produced by fused droplet electrospray ionization with a target capillary // *J. Mass Spectrom.* 2011. Vol. 46, № 12. P. 1274–1281.
105. Espinosa M.S., Servant R., Babay P.A. Study of metal–ligand species by ESI-MS: The case of La, Nd and Th complexes with EDTA // *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 151–157.
106. McDonald L.W. et al. Characterization of Actinides Complexed to Nuclear Fuel Constituents Using ESI-MS // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88, № 5. P. 2614–2621.
107. Martell A.E., Smith R.M. *Other Organic Ligands*. Boston, MA: Springer US, 1977.
108. Paquet A. et al. Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 277. P. 22–35.
109. Mishra B.B., Devi N. Solvent extraction and separation of europium (III) using a phosphonium ionic liquid and an organophosphorus extractant–A comparative study // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 271. P. 389–396.
110. Knight A.W., Chiarizia R., Soderholm L. Extraction Selectivity of a Quaternary Alkylammonium Salt for Trivalent Actinides over Trivalent Lanthanides: Does Extractant Aggregation Play a Role? // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35, № 4. P. 266–279.
111. *Supramolecular Interactions in the Outer Coordination Spheres of Extracted Metal Ions* // *Ion Exchange and Solvent Extraction*. CRC Press, 2013. P. 69–100.
112. Ahmed Harb, Igor Balantsev, Maria Karavan I.S. Extraction of yttrium from carbonate media by mixtures of aromatic dihydroxy compounds with methyltrioctylammonium carbonate // *Radiochemistry*. 2023. Vol. 2.
113. Fleet M.E. Infrared spectra of carbonate apatites: ν_2 -Region bands // *Biomaterials*. 2009. Vol. 30, № 8. P. 1473–1481.

114. Cai G.-B. et al. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth // *CrystEngComm*. 2010. Vol. 12, № 1. P. 234–241.
115. Gao J. et al. The Influence of Metal Ion Binding on the IR Spectra of Nitrogen-Containing PAHs // *J. Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 120, № 40. P. 7800–7809.
116. Roithová J., Milko P. Naphthol Coupling Monitored by Infrared Spectroscopy in the Gas Phase // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 1. P. 281–288.
117. Soliman M.A., Rashad G.M., Mahmoud M.R. Development of the adsorption capability of MCM-41 particles synthesized at room temperature using 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for removal of Co(II) and Cr(VI) in binary systems // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. Vol. 144. P. 459–471.
118. Kajiya T., Aihara M., Hirata S. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column pre-concentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide glass // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2004. Vol. 59, № 4. P. 543–550.