

一元烷基磷(膦)酸对镅、钆、铈的萃取

朱永瞻

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

测定了 8 种一元烷基磷(膦)酸(HL)在不同 pH 和不同萃取剂浓度下对示踪量三价镅、钆、铈的萃取分配比 D 。萃取剂包括 2 种二烷基磷酸 $(RO)_2POOH$ 、5 种烷基膦酸单烷基酯 $(RO)RPOOH$ 和 1 种二烷基次膦酸 R_2POOH , 其中 R 是正辛基、仲辛基或异辛基。由 $\lg D - pH$ 和 $\lg D - \lg C_{H_2L-2}$ 直线的斜率分析可知, 这 3 种元素的萃取反应是相同的。计算了各萃取反应的表现平衡常数 K_{ex} 。铈的被萃取能力最强, 镅和钆的被萃取能力接近, 在大多数情况下, 镅稍低于钆。随着萃取剂分子中 RO 基团被 R 基团取代及正辛基被仲辛基或异辛基取代, 萃取能力明显下降, 分离因数 $\beta_{Eu/Am}$ 和 $\beta_{Nd/Am}$ 略呈上升趋势。

关键词 镅 钆 铈 烷基磷(膦)酸 萃取

一元烷基磷(膦)酸是三价镧系和锕系元素的良好萃取剂。袁承业等^[1,3]系统研究了它们对常量镧系元素的萃取。陈建锋^[2]测定了 6 种该类萃取剂对示踪量三价镅、钆和铈的萃取。为了比较三价镧系和锕系元素的被萃取行为及不同取代基的影响, 本工作校核文献[2]中的部分数据, 补充测定另外 2 种萃取剂的数据, 总结了这 8 种萃取剂对三价镅、钆和铈的萃取。

1 实验部分

1.1 试剂

萃取剂: (a) 二正辛基磷酸, $(n-C_8H_{17}O)_2POOH$, 质量分数 $w > 99\%$; (b) 二异辛基磷酸, $(i-C_8H_{17}O)_2POOH$, 经铜盐纯化, $w > 99\%$ (在乙醇-水溶液中经碱滴定测得); (c) 正辛基膦酸单正辛基酯, $(n-C_8H_{17}O)(n-C_8H_{17})POOH$, $w = 99.45\%$; (d) 仲辛基膦酸单正辛基酯, $(n-C_8H_{17}O)(s-C_8H_{17})POOH$, $w = 99.65\%$; (e) 正辛基膦酸单仲辛基酯, $(s-C_8H_{17}O)(n-C_8H_{17})POOH$, $w = 99.24\%$; (f) 仲辛基膦酸单仲辛基酯, $(s-C_8H_{17}O)(s-C_8H_{17})POOH$, $w = 99.5\%$; (g) 异辛基膦酸单异辛基酯, $(i-C_8H_{17}O)(i-C_8H_{17})POOH$, 经铜盐纯化, $w > 99\%$ (在乙醇-水溶液中经碱滴定测得); (h) 二异辛基次膦酸, $(i-C_8H_{17})_2POOH$, 经铜盐纯化, $w > 99.5\%$ (在乙醇-水溶液中经碱滴定测得)。除二异辛基磷酸为北京化工厂产品外, 其余均为上海有机化学研究所产品。

稀释剂: 十二烷, $w \geq 95\%$, Fluka, 北京化工厂分装。

示踪剂: ^{241}Am , 中国原子能科学研究院提供, 稀硝酸溶液, 经 TRPO 萃取纯化除去子体 ^{237}Np ; ^{147}Nd 和 $^{152-154}\text{Eu}$, 用光谱纯氧化物在清华大学核能技术设计研究院游泳池反应堆中子辐照后用硝酸溶解。其它试剂均为分析纯。

1.2 分析测定方法

^{241}Am 用 α 液体闪烁法测定(西安核仪器厂 FJ-2101 型双道液体闪烁计数器或美国 Packard 公司 Tricarb 200 CA 液体闪烁分析仪); ^{147}Nd 、 $^{152-154}\text{Eu}$ 用井型 γ 闪烁计数器测定(英国 EKCO N 700 型探头和 FH 463A 自动定标器)。

1.3 实验步骤

测定每种萃取剂对每种示踪元素在恒定萃取剂浓度下分配比 D 随水相 pH 的变化和在恒定水相 pH 值下分配比 D 随萃取剂浓度变化。测定时, 取等体积有机相和水相于磨口玻璃试管, 加入示踪剂, 在恒温水浴中用磁力搅拌 30 min。离心分相后测定水相 pH 值, 取样分析两相中示踪剂放射性比活度, 计算分配比。

2 结果和讨论

2.1 实验结果

恒定萃取剂浓度下镭、钷和铈的分配比 D 随 pH 的变化示于图 1。恒定 pH 下分配比 D 随萃取剂浓度的变化示于图 2。由图 1、2 计算得出的直线斜率 S 列入表 1。由表 1 可见, 各元

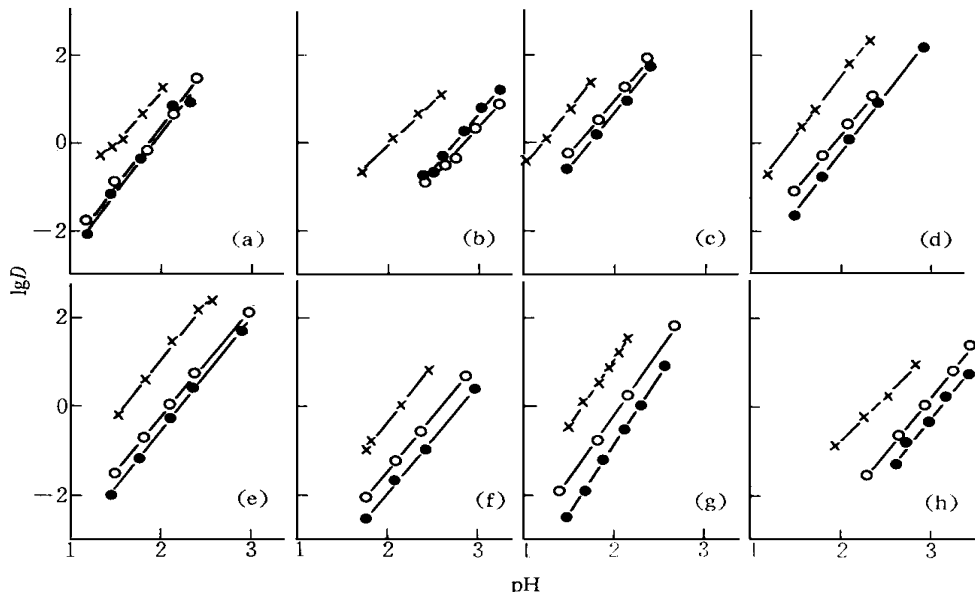


图 1 恒定萃取剂浓度下分配比随 pH 的变化

× —— Eu, ● —— Am, ○ —— Nd; 萃取剂浓度见表 1;

- | | |
|--|--|
| (a) —— $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$, | (b) —— $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$, |
| (c) —— $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, | (d) —— $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, |
| (e) —— $(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, | (f) —— $(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, |
| (g) —— $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, | (h) —— $(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$ |

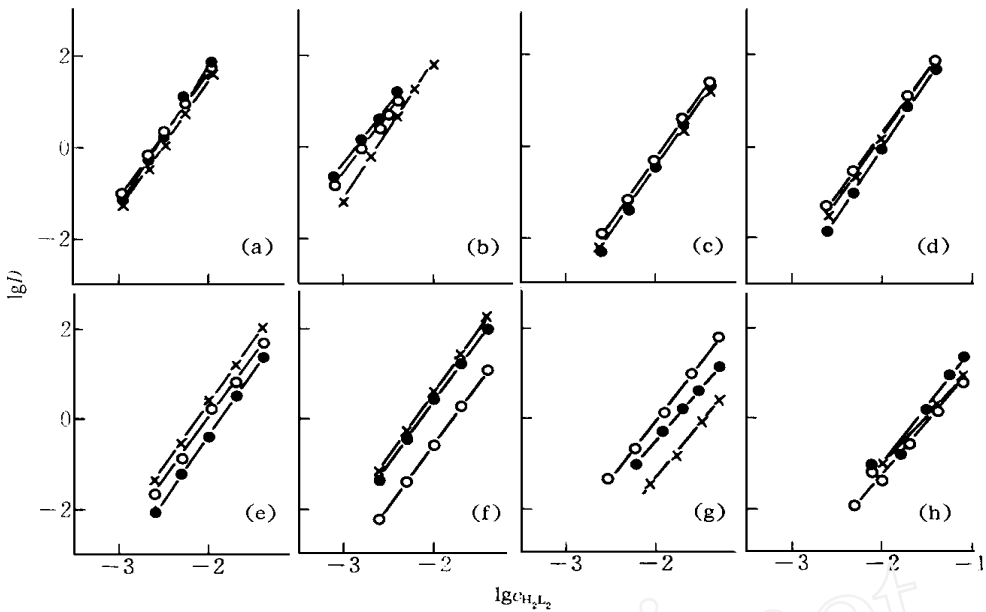


图 2 恒定 pH 下分配比随萃取剂浓度的变化

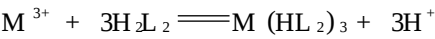
x——Eu, o——Nd, •——Am; pH 值见表 1;

- (a) —— $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$, (b) —— $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$,
(c) —— $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, (d) —— $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$,
(e) —— $(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, (f) —— $(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$,
(g) —— $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$, (h) —— $(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$

表 1 lgD -pH 和 lgD -lgCH₂L₂ 的直线斜率

HL	恒定 CH ₂ L ₂			恒定 pH		
	Eu	Nd	Am	Eu	Nd	Am
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$	2.6	2.7	2.7	2.9	2.8	3.1
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$	2.2	2.6	2.5	3.1	2.7	2.6
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	2.8	2.4	2.7	2.7	2.8	3.1
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	2.7	2.5	2.7	2.8	2.6	2.9
$(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	2.7	2.5	2.6	2.8	2.8	2.9
$(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	2.8	2.5	2.5	2.8	2.8	2.8
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	3.1	2.8	3.1	2.4	2.6	2.3
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$	2.2	2.5	2.7	2.3	2.3	2.9

素的 $\lg D - \text{pH}$ 和 $\lg D - \lg c_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 均大体成一直线, 斜率在 2—3 之间(H_2L_2 表示萃取剂在有机相中以二聚体存在)。以上结果与袁承业^[1]和马恩新^[3]的研究结果相符。说明一元烷基磷(膦)酸对三价镭、钕和铈的萃取反应可用下式表示:



式中, M 表示 Am 、 Nd 或 Eu 。斜率偏离 3 是溶液体系的非理想性和实验误差因素造成的。萃取反应的表现萃取常数 K_{ex} 可表示为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c_{\text{M}(\text{HL}_2)_3} \cdot c_{\text{H}^+}^3}{c_{\text{M}^{3+}} \cdot c_{\text{H}_2\text{L}_2}^3} = \frac{D \cdot c_{\text{H}^+}^3}{c_{\text{H}_2\text{L}_2}^3} \tag{1}$$

式(1)可改写为:

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg D - 3\text{pH} - 3 \lg c_{\text{H}_2\text{L}_2} \tag{2}$$

表 2 一元烷基磷(膦)酸萃取镭、钕和铈的表现平衡常数

萃取剂	元素	恒定 $c_{\text{H}_2\text{L}_2}$		恒定 pH		$\lg K_{\text{ex}}$		
		$c_{\text{H}_2\text{L}_2}$	$\text{pH}_{(1/2)}$	pH	$c_{\text{H}_2\text{L}_2(1/2)}$	按 $\text{pH}_{(1/2)}$ 计算	按 $c_{\text{H}_2\text{L}_2(1/2)}$ 计算	平均值及其标准偏差
		$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$	Eu	0.001	1.50	1.03	0.0031	4.50	4.43	4.40 ± 0.11
	Nd	0.0011	1.87	1.50	0.0026	3.27	3.26	3.25 ± 0.09
	Am	0.0011	1.91	1.52	0.0028	3.15	3.13	3.15 ± 0.11
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$	Eu	0.002	2.02	1.90	0.0024	2.04	2.15	2.13 ± 0.15
	Nd	0.0008	2.82	2.41	0.0017	0.83	1.08	0.93 ± 0.21
	Am	0.0008	2.74	2.50	0.0015	1.07	0.97	1.02 ± 0.16
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	Eu	0.008	1.18	1.04	0.014	2.75	2.44	2.57 ± 0.14
	Nd	0.009	1.60	1.50	0.013	1.34	1.16	1.16 ± 0.11
	Am	0.009	1.72	1.53	0.014	1.04	0.97	0.92 ± 0.09
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	Eu	0.01	1.43	1.50	0.0089	1.65	1.61	1.64 ± 0.09
	Nd	0.01	1.92	2.06	0.0085	0.18	0.08	0.14 ± 0.17
	Am	0.01	2.07	2.01	0.011	- 0.21	- 0.15	$- 0.14 \pm 0.05$
$(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	Eu	0.01	1.58	1.74	0.0076	1.26	1.13	1.01 ± 0.11
	Nd	0.01	2.11	2.16	0.0096	- 0.33	- 0.42	$- 0.34 \pm 0.13$
	Am	0.01	2.21	2.08	0.013	- 0.63	- 0.58	$- 0.54 \pm 0.07$
$(s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(s\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	Eu	0.01	2.14	2.34	0.0064	- 0.42	- 0.44	$- 0.45 \pm 0.09$
	Nd	0.01	2.59	2.44	0.016	- 1.77	- 1.93	$- 1.77 \pm 0.16$
	Am	0.01	2.80	2.92	0.0072	- 2.40	- 2.33	$- 2.30 \pm 0.17$
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{POOH}$	Eu	0.025	1.64	1.55	0.035	- 0.11	- 0.28	$- 0.13 \pm 0.08$
	Nd	0.025	2.06	2.42	0.011	- 1.37	- 1.38	$- 1.36 \pm 0.10$
	Am	0.025	2.28	2.33	0.017	- 2.04	- 1.68	$- 1.89 \pm 0.18$
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$	Eu	0.04	2.38	2.50	0.031	- 2.95	- 2.97	$- 2.93 \pm 0.21$
	Nd	0.04	2.91	2.97	0.034	- 4.54	- 4.50	$- 4.50 \pm 0.18$
	Am	0.04	3.10	3.24	0.028	- 5.11	- 5.06	$- 5.0 \pm 0.14$

注: 试验温度为 25

由图 1、2 中的直线可得到萃取剂浓度恒定的半萃取 pH 值—— $\text{pH}_{(1/2)}$ ($D = 1$ 时的 pH) 和 pH 恒定时的半萃取浓度—— $C_{\text{H}_2\text{L}_2(1/2)}$ ($D = 1$ 时的 $C_{\text{H}_2\text{L}_2}$), 故

$$\lg K_{\text{ex}} = -3 \text{pH}_{(1/2)} - 3 \lg C_{\text{H}_2\text{L}_2} \quad (3)$$

或

$$\lg K_{\text{ex}} = -3 \text{pH} - 3 \lg C_{\text{H}_2\text{L}_2(1/2)} \quad (4)$$

由式(3)和(4)可以计算出各萃取反应的 $\lg K_{\text{ex}}$ 值, 此二值对于大多数反应十分接近, 少数反应相差较大。根据式(2)可对每个实验点算出一个 $\lg K_{\text{ex}}$ 值。由同一反应的实验点(10 个左右)计算值求出该反应的 $\lg K_{\text{ex}}$ 的平均值及其标准偏差。这些结果列入表 2。由表 2 可见: (1) 一元烷基磷(膦)酸对镭、钆和铈的萃取能力随着 RO 基团被 R 基团取代而下降, 也随着直链烷基被支链烷基取代而下降。从二正辛基磷酸到二仲辛基磷酸, 表观萃取常数 K_{ex} 下降了 7—8 个数量级。(2) 一元烷基磷(膦)酸萃取镭、钆和铈的次序是相同的, $\text{Eu} > \text{Nd} \geq \text{Am}$ 。随着萃取剂萃取能力的下降, 分离因数有增加的趋势, $\beta_{\text{Nd/Am}}$ 可达 3 左右。

2.2 讨 论

(1) 本工作测得的 K_{ex} 值只是表观萃取常数, 其数值与实验条件, 如萃取剂浓度、被萃离子浓度等有关。本文报道的异辛基磷酸异辛基酯对示踪量钆和铈的 K_{ex} 值比袁承业^[1]报道的用 0.1—1.0 mol/l 萃取剂萃取常量钆、铈所得 K_{ex} 值要高 1—2 个数量级。因此, 本文报道的 K_{ex} 值只在一定条件下适用。

(2) 曾经试图用袁承业等^[4]提出的萃取剂取代效应参数和立体效应参数及它们与 K_{ex} 的关系对本文报道的 K_{ex} 值进行关联处理, 但没有取得成功, 这是由于 K_{ex} 的表观性质以及各 K_{ex} 值测定条件不同所致。

(3) 镭、钆和铈都是 f 区元素, 三价镭离子的外层电子结构与三价铈离子相近, 分别是 $5f^6 7s^0$ 和 $4f^6 6s^0$ 。而三价镭离子半径与三价钆离子半径最接近, Am^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Eu^{3+} 半径分别为 0.099 nm, 0.0995 nm 和 0.095 nm。半径接近的离子(镭和钆)而不是电子结构相似的离子(镭和铈)萃取行为接近, 说明以氧为配位原子的一元烷基磷(膦)酸与三价 $4f$ 、 $5f$ 离子间的作用以静电相互作用为主。

宋崇立同志共同指导陈建峰博士论文, 曹轩、焦荣洲同志参加了部分实验, 陈靖同志为本文作图。本工作得到中国核工业总公司经费资助。在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- 1 袁承业, 胡水生. 一元烷基磷(膦)酸酯萃取稀土的结构与性能的相关分析. 中国科学(B 辑), 1987, 1: 27-34
- 2 陈建峰. 烷基磷(膦)酸萃取三价 f 离子的化学及 Nd(III) 配位结构的 $f-f$ 吸收光谱研究[博士学位论文] 第 1 部分. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1990
- 3 马恩新, 严小敏, 王三益, 等. 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯萃取镧系元素的化学. 中国科学(B 辑), 1985, 5: 563-573
- 4 袁承业, 胡水生. 有机磷化合物的研究 XVI. 化学学报, 1986, 44: 590-596

THE EXTRACTION OF Am, Nd AND Eu BY MONOFUNCTIONAL ALKYL PHOSPHORIC, PHOSPHONIC AND PHOSPHINIC ACIDS

Zhu Yongjun

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201)

ABSTRACT

The extraction of americium, neodymium and europium by eight monofunctional alkyl phosphoric, phosphonic and phosphonic acids (HL) are measured under different pH and extractant concentrations. These extractants are two dialkyl phosphoric acids $(RO)_2POOH$, five alkyl phosphonic acid monoalkyl esters $(RO)RPOOH$, and one dialkyl phosphinic acid R_2POOH in which R is *n*-octyl, *s*-octyl or *i*-octyl group. The slope analysis of $\lg D$ -pH and $\lg D$ - $\lg CH_{2L-2}$ straight lines shows the same extraction mechanism of these three elements. The apparent equilibrium constants of extraction reactions K_{ex} are calculated. The extractability of europium is the strongest, while that of americium and neodymium are close to each other and the former is slightly lower than the latter in most cases. The extraction power of the extractants decreases apparently with the replacement of RO group by R group and the replacement of *n*-octyl group by *s*-octyl or *i*-octyl group along with the slight increase of separation factors.

Key words Am Nd Eu Alkyl phosphoric, phosphonic and phosphinic acid
Extraction