

镅、钷同三乙四胺六乙酸的络合物 稳定常数的测定

蒋 俭 张巧莲 李志星 陆兆达

(西北核技术研究所)

关键词 Am, Cm, 三乙四胺六乙酸, 络合物, 稳定常数.

一、引言

在 Talspeak 流程中, 利用 DTPA 与三价锕系元素有很强的络合能力、而与稀土元素的络合能力较弱这一特点, 实现两组元素的分离^[1,2]。Keller^[3]指出, 以氨基多羧酸作为色层分离锕系和镧系元素的淋洗剂时, 随着羧基的增多, 分离效果有改善的趋向, 例如 DTPA 明显地优于 EDTA 和 NTA。

三乙四胺六乙酸 (TTHA) 首先由 Frost^[4] 报道。关于锕系元素的 TTHA 络合物的稳定常数已有文献报道^[5]。Site^[6] 用分光光度法测定了 Am(III) 同 TTHA 络合物的稳定常数, Cm(III) 的相应常数则未见报道。本工作旨在测定 Cm(III) 和 TTHA 的稳定常数, 为了便于比较, 同时测定了 Am(III) 的相应常数以及 Am(III) 和 Cm(III) 与 DTPA 的稳定常数。

用静态阳离子交换法于 25℃ 及 $\mu=0.5$ 测定了 Am(III)、Cm(III) 离子在有络合剂及无络合剂存在时于树脂及溶液间的分配比 D_1 和 D_0 , 然后按下式计算络合物的稳定常数:

$$K = \frac{D_0 \cdot \theta}{D_1 \cdot [H_6Y]_T} \quad (1)$$

式中 $[H_6Y]_T$ 为络合剂总浓度; $\theta = [H_6Y]_T / [Y^{6-}]$, 其计算式为:

$$\begin{aligned} \theta = 1 + & \frac{[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_6 K_5} + \frac{[H^+]^3}{K_6 K_5 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_6 K_5 K_4 K_3} \\ & + \frac{[H^+]^5}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^6}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2 K_1} \end{aligned} \quad (2)$$

式中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 和 K_6 为络合剂 H_6Y 的逐级解离常数。DTPA 和 TTHA 的离解常数分别取自文献 [7] 和 [8], 然后按文献 [9] 的方法从 $\mu=0.1$ 的值换算到 $\mu=0.5$ 的值, $\gamma_{A^{4-}}$ 、 $\gamma_{A^{5-}}$ 和 $\gamma_{A^{6-}}$ 的值均近似地用 $\gamma_{A^{3-}}$ 的值代入。求得 pK_a 值。

二、实验和结果

1. **仪器和试剂** 液体闪烁谱仪: 法国 Intertechnique 公司 SL30 型。pHS-2 型酸度计。三乙四胺六乙酸(TTHA): 上海工业卫生所实验工厂产品, AR 级。阳离子交换树脂:

1984 年 3 月 21 日收到。

Dowex 50×8, Na⁺型, 100—120目, 北京铀矿选冶所产品。²⁴¹Am和²⁴⁴Cm, 英国Amersham产品, 经纯化, 配成含 $5 \times 10^{-7} \text{ M Eu}^{3+}$ 的 0.05 M HClO_4 溶液。

2. 结果和讨论 分配比的测定方法同前报^[10]。不同pH时Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的 D_0 值示于图1。Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的 D_0 值随pH而变, 但其比值则保持恒定。当DTPA或TTHA存在时, Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的 D_1 与pH的关系分别如图2及3所示。从图1—3用内插法得到不同pH值时的 D_0 和 D_1 , 按式(1)计算出络合物的稳定常数, 结果列于表1和表2。由于空间位置的原因, Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)与TTHA(或DTPA)只能形成1:1的络合物^[6], 不同pH值测得的 K 值的一致性确证了这一点。本工作结果与文献结果同列于表3, 以资比较。

由五元酸DTPA到六元酸TTHA, Am和Cm的络合常数增大 10^4 倍以上, 而镧系元素的络合常数只增大10倍左右^[5,11], 这可能是由于镧系(Ⅲ)是比超铀(Ⅲ)元素更硬的硬酸, 与电负性较大(3.5)的配位原子O的络合能力大于超铀元素, 而与电负性较小(3.0)的配位原子N的络合能力却小于超铀元素。基于上述数据, 可以推测, 对于三价镧系和锕系的组分, 以TTHA作为淋洗剂, 其分离效果有可能比用DTPA为好。

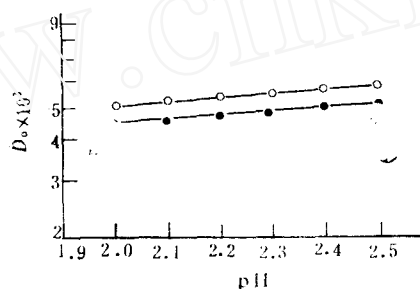


图1 Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的 D_0 -pH曲线

○—Am(Ⅲ); ●—Cm(Ⅲ)。

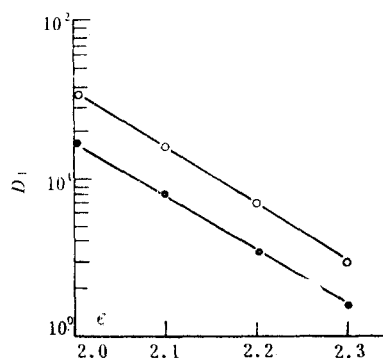


图2 DTPA体系中Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的 D_1 -pH曲线

[DTPA] = $4.196 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

○—Am(Ⅲ); ●—Cm(Ⅲ)。

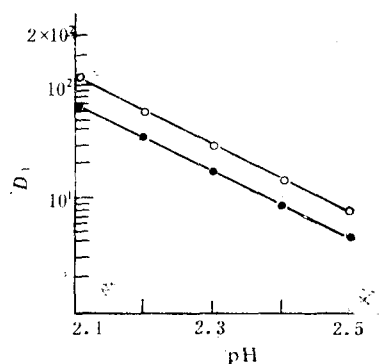


图3 TTHA体系中Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的 D_1 -pH曲线

[TTHA] = $4.114 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

○—Am(Ⅲ); ●—Cm(Ⅲ)。

表1 Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的DTPA络合物的稳定常数

元素	pH	D_0	D_1	θ	$[DTPA],$ M	$\lg K$
Am(Ⅲ)	2.00	4.90×10^3	39.0	3.81×10^{17}	4.196×10^{-4}	23.06
	2.10	5.07×10^3	16.5	1.66×10^{17}		23.08
	2.20	5.20×10^3	7.00	6.10×10^{16}		23.03
	2.30	5.35×10^3	2.95	2.77×10^{16}		23.07
	平均 23.06±0.02					
Cm(Ⅲ)	2.00	4.30×10^3	19.2	3.81×10^{17}	4.196×10^{-4}	23.32
	2.10	4.40×10^3	7.90	1.66×10^{17}		23.33
	2.20	4.55×10^3	3.30	6.10×10^{16}		23.30
	2.30	4.65×10^3	1.38	2.77×10^{16}		23.34
	平均 23.33±0.02					

表2 Am(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)的TTHA络合物的稳定常数

元素	pH	D_0	D_1	θ	$\frac{[TTHA]}{M}$	$\lg K$
Am (Ⅲ)	2.10	5.07×10^3	118	2.65×10^{22}	4.114×10^{-4}	27.44
	2.20	5.20×10^3	61.0	1.38×10^{22}		27.46
	2.30	5.35×10^3	31.5	6.31×10^{21}		27.42
	2.40	5.42×10^3	15.8	3.46×10^{21}		27.46
	2.50	5.50×10^3	7.90	1.51×10^{21}		27.42
	平均 27.44±0.02					
Cm (Ⅲ)	2.10	4.40×10^3	72.5	2.65×10^{22}	4.114×10^{-4}	27.62
	2.20	4.55×10^3	36.5	1.38×10^{22}		27.59
	2.30	4.65×10^3	18.2	6.31×10^{21}		27.64
	2.40	4.75×10^3	9.10	3.46×10^{21}		27.59
	2.50	4.85×10^3	4.55	1.51×10^{21}		27.59
	平均 27.61±0.02					

表3 本工作结果与文献结果的比较

络合剂		DTPA		TTHA	
$\lg K$	Am(Ⅲ)	本工作	23.06 ± 0.02	本工作	27.44 ± 0.02
		文献[12]	22.92 ± 0.02	文献[6]	27.61
	Cm(Ⅲ)	本工作	23.33 ± 0.01	本工作	27.61 ± 0.02
		文献[12]	22.99 ± 0.03	—	—

参 考 文 献

- [1] Weaver, B. S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 263 (1968).
- [2] Kosyakov, V. N. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **43**, 37 (1978).
- [3] Keller, C. 编, 超铀元素化学(中译本), 原子能出版社, 1977 年 278—279 页.
- [4] Frost, A. E., *Nature*, **178**, 322 (1956).
- [5] Leo, H., *Anal. Chim. Acta*, **50**, 475 (1970).
- [6] Site, A. D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2201 (1969).
- [7] Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta*, 2333 (1967).
- [8] Bohigion, T. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 832 (1967).
- [9] 张祥麟, 络合物化学, 冶金工业出版社, 1979 年, 136—138 页.
- [10] 陆兆达, 核化学与放射化学, **4** (2), 65 (1982).
- [11] Mooler, T. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 499 (1962).
- [12] Baybarz, R. D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1831 (1965).

STABILITY CONSTANTS OF Am (III) AND Cm (III) COMPLEXES WITH TRIETHYLENETE- TRAAMINEHEXAACETIC ACID

JIANG JIAN ZHANG QIAOLIAN LI ZHIXING LU ZHAODA

(Northwest Institute of Nuclear Technology)

ABSTRACT

In the determination of the stability constants of the TTHA complexes with Am (III) and Cm (III) by an ion exchange technique ($t=25^{\circ}\text{C}$, $\mu=0.5$), only the 1:1 complex appears to be formed. The equation used to calculate the stability constants is:

$$K = \frac{D_0}{D_1 \cdot [\text{H}_6\text{Y}]_{\text{T}}}$$

where D_1 and D_0 are the distribution coefficient of the metal ion with and without the ligand respectively; $[\text{H}_6\text{Y}]_{\text{T}}$ is the total concentration of the ligand present, irrespective of its form; and is equal to $[\text{H}_6\text{Y}]_{\text{T}}/\text{Y}^{6-}$. The stability constants obtained are $10^{27.44}$ for Am and $10^{27.61}$ for Cm.

The difference between the chelating capabilities of DTPA and TTHA with actinides and lanthanides becomes larger with the increase of the number of acetate groups in the aminopolycarboxylic acid.

Key words Am, Cm, Triethylenetraaminehexaacetic acid, Complexes, Stability constants.