

文章编号:0253-9950(2001)04-0230-05

# 配合物 $\text{NpO}_2\text{F}$ 稳定常数的测定

甘学英

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413)

**摘要:**以二(2-乙基己基)磷酸(HEDHP)作萃取剂,用溶剂萃取法测定了  $\text{NpO}_2\text{F}$  的稳定常数。当离子强度为 1.0 mol/kg,温度为 288,298,308,318 K 时,稳定常数 ( $\ln K$ ) 分别为  $1.49 \pm 0.07$ ,  $1.47 \pm 0.04$ ,  $1.28 \pm 0.05$ ,  $1.00 \pm 0.11$ 。对于  $\text{NpO}_2^+ + \text{F}^- = \text{NpO}_2\text{F}$  反应,其  $G_{298}$ ,  $H$  和  $S$  分别为  $(-8.37 \pm 0.20)$  kJ/mol,  $(-29.1 \pm 6.0)$  kJ/mol 和  $(-71.1 \pm 19.7)$  J/(mol·K)。

**关键词:** 溶剂萃取;  $\text{NpO}_2\text{F}$ ; 稳定常数

**中图分类号:** O615.4 **文献标识码:** A

$^{237}\text{Np}$  是铀的中子辐照产物。由于其半衰期长( $1.56 \times 10^7$  a),毒性大,在环境中的迁移行为及其存在形态受到人们的重视。 $\text{Np(V)}$  是  $\text{Np}$  各种价态中最重要的一种价态,在水溶液中以  $\text{NpO}_2^+$  形式稳定存在,并且能与地质环境中的无机离子和腐殖酸形成配合物,这些配合物的稳定程度直接影响到高放废物深地质处置的选址。 $\text{F}^-$  是地质环境中比较重要的一种无机离子,而且化学形态单一,测定它与  $\text{NpO}_2^+$  的稳定常数是很有意义的。

溶剂萃取法<sup>[1~3]</sup>,光谱法<sup>[4]</sup>,核磁共振法<sup>[5]</sup>和离子选择电极法<sup>[6]</sup>曾被用来研究  $\text{F}^-$  与  $\text{NpO}_2^+$  配位情况,一致认为  $\text{F}^-$  对  $\text{NpO}_2^+$  的配位数为 1,并测定了稳定常数。但是,这些常数仅限于单一温度下的测定。鉴于地表温度变化范围较大,本文用溶剂萃取法研究温度对其稳定常数的影响,并计算  $G_{298}$ ,  $H$  和  $S$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

$\text{NpO}_2^+$  在 HDEHP 和含  $\text{F}^-$  水相中的分配比  $D$  可以表述为:

$$D = \frac{c(\text{NpO}_2\text{R}_2)_{(o)}}{c(\text{NpO}_2^+)_{(a)} + c(\text{NpO}_2\text{F}_i)_{(a)}} \quad (1)$$

式中,  $R$  代表 HDEHP,  $i$  表示配位数,在这里  $i = 1$ <sup>[1~6]</sup>,当水相中无配体  $\text{F}^-$  时,式(1)可写为:

$$D_{(0)} = \frac{c(\text{NpO}_2\text{R}_2)_{(o)}}{c(\text{NpO}_2^+)_{(a)}} \quad (2)$$

收稿日期:2001-06-06; 修订日期:2001-07-18

作者简介:甘学英(1970-),男,四川蓬溪人,助理研究员,硕士研究生,放射化学专业

当水相中存在  $\text{F}^-$  时,  $\text{NpO}_2^+$  与  $\text{F}^-$  发生如下配位反应:



其稳定常数表达为:

$$= c(\text{NpO}_2\text{F}) / (c(\text{NpO}_2^+) c(\text{F}^-)) \quad (4)$$

将式(2)和(4)代入式(1)得:

$$1/D = 1/D_{(0)} + 1/D_{(0)} \cdot c(\text{F}^-) \quad (5)$$

式(5)中,  $c(\text{F}^-)$  为式(3)平衡时  $\text{F}^-$  的浓度, 因  $c(\text{F}^-) \gg c(\text{NpO}_2^+)$ , 所以用  $c(\text{F}^-)_{(0)}$  代替  $c(\text{F}^-)$ , 不同的  $1/D$  对相应的  $c(\text{F}^-)_{(0)}$  作图, 通过线性回归计算出斜率和截距, 从而求出  $K$  值。

## 1.2 主要仪器

LS 2000 型液体闪烁仪, 美国 BECKMAN 公司产品。

## 1.3 主要试剂

NaF, 分析纯, 北京化学试剂公司产品, 用前在  $120^\circ\text{C}$  下烘干 2 h; 二(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP), 化学纯, 北京化工厂生产, 按文献[7]方法纯化并配成  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/L HDEHP/正庚烷溶液; 其它试剂均为分析纯。

$\text{NpO}_2^+$  溶液: 将硝酸介质中的  $^{237}\text{Np}$  在红外灯下蒸干, 用适量 8 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶解再缓慢蒸干, 氧化后的  $^{237}\text{Np}$  用适量 1 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶解, 加入少许固体  $\text{NaNO}_2$ , 片刻后溶液由粉红色变为亮绿色, 滴入 1 mol/L  $\text{NaOH}$ , 使  $\text{Np(V)}$  以  $\text{NpO}_2\text{OH(s)}$  形式沉淀下来。离心, 分出沉淀, 用二次蒸馏水洗涤沉淀几次, 最后用少量 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶解。用萃取法<sup>[8]</sup>鉴定  $\text{Np(V)}$  纯度为 99.8%。用液闪法测得  $^{237}\text{Np}$  的放射性浓度为 58 Bq/ $\mu\text{L}$ 。每次做萃取实验前, 均用 HDEHP 纯化  $\text{NpO}_2^+$  溶液, 以除去子体  $^{233}\text{Pa}$  的影响<sup>[9]</sup>。

NaF 和  $\text{NaClO}_4$  溶液: 分别用二次蒸馏水配制 0.1 mol/L NaF-0.9 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液和 1.0 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液, 然后用 0.2  $\mu\text{m}$  微孔过滤膜过滤, 前者储存于聚乙烯瓶中。

闪烁液: 取 8 g 2,5-二苯基噁唑 (PPO), 0.5 g 1,4-双-(5-苯基噁唑) 苯 (POPOP), 150 g 萘于 1 000 mL 容量瓶中, 用二氧六环溶解并定容。

## 1.4 实验方法

用 1.0 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液和 0.1 mol/L NaF-0.9 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液配制不同浓度的  $\text{F}^-$  溶液, 使总体积为 4.00 mL 于聚乙烯试管中, 并注入 10  $\mu\text{L}$   $\text{NpO}_2^+$  溶液, 稍加摇动后加入等体积 HDEHP/正庚烷溶液(使用前用未加  $\text{NpO}_2^+$  的水相预先平衡)。将试管恒温振荡 2 h, 静置 15 min, 分别取有机相和水相 0.50 mL 于装有闪烁液的液闪管中, 测量两相的  $\beta$  计数, 测量时间为 10 min。测萃取后的水相 pH 值。

## 2 结果和讨论

不同温度下  $c(\text{F}^-)$  对  $1/D$  的影响结果示于图 1。通过线性拟合计算配合物的稳定常数。这些稳定常数的对数值及文献值列入表 1。

表 1 不同温度下  $\text{NpO}_2\text{F}$  稳定常数Table 1 The stability constants of  $\text{NpO}_2\text{F}$  complex at different temperatures

$I(\text{NaClO}_4)/$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$T/ \text{K}$	$\ln$	方法 (method)	参考文献 (reference)
1	288	1.49 ±0.07	溶剂萃取法 (solvent extraction)	本文 (in work)
1	298	1.47 ±0.04	溶剂萃取法 (solvent extraction)	本文 (in work)
1	308	1.28 ±0.05	溶剂萃取法 (solvent extraction)	本文 (in work)
1	318	1.00 ±0.11	溶剂萃取法 (solvent extraction)	本文 (in work)
1	296	1.26 ±0.12	溶剂萃取法 (solvent extraction)	[2]
1	298	1.39 ±0.03	溶剂萃取法 (solvent extraction)	[1]

由表 1 可以看出,在 298 K 下,本文的  $\ln$  值比文献[1]中的值略微偏高。这可能与萃取体系有关,文献[1]使用的萃取剂为噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)/苯;其它温度下的值缺乏可比数据。平衡状态下化学等温式为:

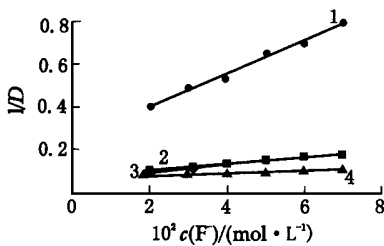
$$G_T = - RT \ln \quad (6)$$

根据表 1 数据,由式(6)可以求出 Gibbs 自由能:  $G_{298} = (-8.37 \pm 0.20) \text{ kJ/mol}$ 。

把式(6)代入 Gibbs 定义式  $G_T = H - TS$ ,得:

$$\ln = - (H/R) \cdot (1/T) + (S/R) \quad (7)$$

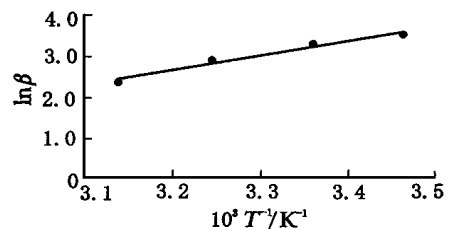
式中,  $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。在温度变化不大的范围内,  $H$ ,  $S$  是常数,将  $\ln$  对  $1/T$  作图并示于图 2。从图 2 的斜率和截距求出:  $H = (-29.1 \pm 6.0) \text{ kJ/mol}$ ,  $S = (-71.1 \pm 19.7) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

图 1 氟离子浓度对  $\text{NpO}_2^+$  分配比的影响Fig. 1 Dependence of  $1/D$  of  $\text{NpO}_2^+$  on free fluoride ion concentration

$$I = 1.0 \text{ mol/kg,}$$

$$\text{pH} = 3.4 \pm 0.1, c(\text{HDEHP}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

1—288 K, 2—298 K, 3—308 K, 4—318 K

图 2  $T$  对  $\ln$  的影响Fig. 2 Dependence of  $\ln$  on  $T$

实验结果表明,反应式(3)是一个放热反应,低温有利于  $\text{NpO}_2\text{F}$  的形成,高温有利于  $\text{NpO}_2\text{F}$  的解离。但总的看来, $\text{NpO}_2\text{F}$  的稳定常数较低,温度影响不大。在地球水圈环境条件下  $\text{F}^-$  平均浓度很低( $< 1.3 \times 10^{-6}$ )<sup>[10]</sup>,并且地质条件下又存在着浓度较高、配位能力较强的  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[11]</sup>,所以可以忽略  $\text{NpO}_2\text{F}$  的存在。

### 3 结 论

(1)离子强度为 1.0 mol/kg  $\text{NaClO}_4$ ,温度为 288,298,308,318 K 时,配合物  $\text{NpO}_2\text{F}$  的  $\ln$  分别为  $1.49 \pm 0.07$ ,  $1.47 \pm 0.04$ ,  $1.28 \pm 0.05$ ,  $1.00 \pm 0.11$ 。

(2)对于  $\text{NpO}_2^+ + \text{F}^- = \text{NpO}_2\text{F}$  反应,其生成的  $G_{298} = (-8.37 \pm 0.20)$  kJ/mol,  $H = (-29.1 \pm 6.0)$  kJ/mol,  $S = (-71.1 \pm 19.7)$  J/(mol·K)。

(3) $\text{NpO}_2\text{F}$  的稳定常数较低,在自然环境中,可以忽略  $\text{NpO}_2\text{F}$  的存在。

致谢:本工作得到张先业,朱国辉,张安运,张文良,矫海洋等老师的大力支持和帮助,在此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] INOUE L, TOCHIYAMA O. Studies of the Formation of Complexes of Np(V) With Inorganic Ligands by Means of Solvent Extraction With 2-Thenoyltrifluoroacetone and Phosphato Complexes[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1985,58:2 228~2 233.
- [2] CHOPPIN G R, RAO L F, Complexation of Pentavalent and Hexavalent Actinides by Fluoride[J]. Radiochim Acta, 1984,37:143~146.
- [3] VASUDEVA RAO P R, GUDI N M, BAGAWDE S V, et al. The Complexing of Np(V) by Some Inorganic Ligands[J]. J Inorg Nucl Chem, 1979, 41:235~239.
- [4] FUGER J, MEDVEDEV V A, KHODAKOVSKY I L, et al. The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 12[M]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1992.57.
- [5] VODOVATOV V A, KOLOKOLTSEV V B, KOVALEVA T V, et al. Transplutonium Element [M]. Amsterdam: North Holland Elsevier, 1976.247.
- [6] SAWANT R U, RIZVI G M, CHAUDHURI N K. Determination of the Stability Constant of Np(V) Fluoride Complex Using a Fluoride Ion Selective Electrode[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1985, 89:373~378.
- [7] MCDOWELL W J, PERDUE P T, CASE G N. Purification of Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid[J]. J Inorg Nucl Chem, 1976,38:2 127~2 129.
- [8] 陈耀中,钟家华,赵燕菊,等.萃取法分析不同价态的镎[J].原子能科学技术,1992,26(2):63~67.
- [9] BORKOWSKI M, LIS S, CHOPPIN G R. Complexation Study of  $\text{NpO}_2^+$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  Ions With Several Organic Ligands in Aqueous Solutions of High Ionic Strength[J]. Radiochem Acta, 1996,74:117~121.
- [10] 鲍恩 H J M.元素的环境化学[M].崔仙舟,王中柱,译.北京:科学出版社,1986.184.
- [11] LIESER K H, MOHLENWEG U. Neptunium in the Hydrosphere and Hexavalent Actinides by Fluoride[J]. Radiochem Acta, 1988,43:27~35.

## DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANT OF NpO<sub>2</sub>F COMPLEX

GAN Xue-yin

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China)

**Abstract :** The stability constants ( $\ln K$ ) of NpO<sub>2</sub>F complex in 1.0 mol/kg NaClO<sub>4</sub> solution at 288, 298, 308 and 318 K have been determined to be  $1.49 \pm 0.07$ ,  $1.47 \pm 0.04$ ,  $1.28 \pm 0.05$  and  $1.00 \pm 0.11$  by solvent extraction technique with HEDHP. For the reaction of  $\text{NPO}_2^+ + \text{F}^- = \text{NpO}_2\text{F}$ , its  $G_{287}$ ,  $H$  and  $S$  are calculated to be  $(-8.37 \pm 0.20)$  kJ/mol,  $(-29.1 \pm 6.0)$  kJ/mol and  $(-71.1 \pm 19.7)$  J/(mol·K), respectively.

**Key words :** solvent extraction; NpO<sub>2</sub>F; stability constant

(上接第 216 页, continued from page 216)

traldehyde via multi-step reaction by nucleophilic displacement combined with chiral catalytic phase-transfer alkylation techniques and the enantiomeric purity of <sup>18</sup>F DOPA is determined by HPLC method using a chiral mobil phase and reversed-phase C18 column. The results show that the total time of synthesis is less than 120 min, the total radiochemical yield from potassium [<sup>18</sup>F] fluoride is about 6.3% with decay-correction and the enantiomeric purity and radiochemical purity are high than 95% and 99%, respectively. The practical techniques are provided for the radiochemical synthesis and enantiomeric purity determination of <sup>18</sup>F DOPA and other [<sup>18</sup>F]fluoro-*L*-amino acids.

**Key words :** 6-[<sup>18</sup>F]fluoro-*L*-dopa; nucleophilic displacement; chiral catalytic phase-transfer alkylation; enantiomeric purity; HPLC method using a chiral mobil phase and reversed-phase C18 column