

用二-(2-乙基己基)磷酸萃取Am和Eu

周金中 汪瑞珍 李云龙 林琴英 钟家华 胡家贞

(原子能研究所)

本文测定了用二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)从硝酸溶液中萃取Am(Ⅲ)和Eu(Ⅲ)分配系数与稀释剂、萃取剂浓度、水相酸度和硝酸铝、硝酸钠浓度的关系。并以Sr(Ⅱ)为裂片元素代表,测定了萃取剂浓度和酸度与分配系数的关系。考虑到实际应用,比较了经纯化和未经纯化的HDEHP对萃取、分离的影响。最后提出了几种可能采用的串级实验条件。

一、引言

从反应堆辐照靶子和动力堆元件后处理强放废水中提取超铀元素,需要将超铀元素与稀土元素以及一、二价裂片元素进行有效的分离。分离手段主要有共沉淀法、离子交换法、萃取法,其中萃取法既操作方便又可以多次分离,因此得到了广泛应用。

鉴于二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)对三价超铀元素离子、三价稀土元素离子与一、二价裂片元素离子的萃取能力差异较大,我们选择HDEHP作萃取剂,在适当条件下,将超铀元素与稀土元素萃入有机相,而一、二价裂片元素留在水相,从而达到超铀元素与一、二价裂片元素分离之目的。

为此,我们选择Am(Ⅲ)作为超铀元素的代表,Eu(Ⅲ)作为稀土元素的代表,Sr(Ⅱ)作为二价元素的代表。研究了各种稀释剂、萃取剂浓度、酸度和盐类浓度对HDEHP萃取Am(Ⅲ)和Eu(Ⅲ)的影响,研究了萃取剂浓度和酸度对HDEHP萃取Sr(Ⅱ)的影响,并比较了经纯化的HDEHP和未经纯化的HDEHP的萃取性能。最后提出了串级实验工艺条件。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

HDEHP: 国产商品名称为P₂₀₄,上海工农兵化工厂产品。用pH滴定法测定HDEHP的含量为95%,且在滴定曲线上出现两个拐点,这说明有二酸酯存在。我们用J. A. Partridge等提出的铜盐沉淀法纯化HDEHP^[1]。

稀释剂: 正十二烷、煤油、二乙基苯为三级试剂; 苯、甲苯、二甲苯、正庚烷和环己烷

1979年3月5日收到。

均为二级试剂。所有这些试剂均未经任何处理而供直接使用。

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5 (PMBP), 上海师范大学五七工厂生产, 实验试剂。

三-正辛基氧化膦 (TOPO), 天津试剂一厂生产, 三级试剂。

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , HNO_3 均为二级试剂, 用去离子水配成适当浓度的溶液备用。

^{241}Am : 用 α 能谱鉴定纯度后配成合适比度的 1M HNO_3 溶液备用。

$^{162,164}\text{Eu}$: 用氧化钬照射得到 $^{162,164}\text{Eu}$, 用浓硝酸反复溶解并蒸干, 然后配成合适比度的 0.1M HNO_3 溶液备用。

^{89}Sr : 配成 0.2M HNO_3 溶液待用。使用前, 用等体积 1.5M HDEHP -煤油溶液平衡一次, 除去 $^{89,90}\text{Y}$ 。

测量仪器: 国产 FH-408 型自动定标器, 钟罩型 β -计数管, 硫化锌 α 探头。

2. 分配比的测定

在 10 毫升带磨口塞的萃取管中加入一定体积的含示踪量 $^{241}\text{Am} + ^{162,164}\text{Eu}$ 或 ^{89}Sr 的水相和等体积的已用相应水相 (不含放射性指示剂) 预平衡三次的 HDEHP-稀释剂有机相, 在 $30^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温振荡器中振荡 10 分钟 (试验表明已达到平衡)。离心分相, 弃去有机相后水相取样测定。有机相中的 Am, Eu 和 Sr 的放射性用差减法算出, 然后按下式计算分配比:

$$D = \frac{\text{有机相中金属离子总浓度 (cpm)}}{\text{水相中金属离子总浓度 (cpm)}}$$

3. 分析方法

不含无机盐的水相: 直接取样于不锈钢小盘中, 于红外灯下烘干, 分别测量 Am、Eu 和 Sr 的 α 和 β 计数。

含无机盐的水相: 取样后, 调节水相使 H^+ 不大于 0.3M , NaNO_3 不大于 1.0M , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 不大于 0.7M 。随后加入等体积的 0.05M PMBP - 0.025M TOPO -环己烷溶液萃取 (手摇 1 分钟), 离心分相, 弃去水相, 加入等体积 0.3M HNO_3 洗涤一次, 最后用等体积的 3M HNO_3 反萃, 测定反萃液中的 Am 和 Eu 的放射性 (方法同不含无机盐的水相)。

三、实验结果和讨论

1. Am 和 Eu 的萃取

(1) 稀释剂的筛选 稀释剂对萃取剂的萃取性能影响很大^[2]。我们研究了苯、甲苯、二甲苯、二乙基苯、环己烷、正庚烷、正十二烷和煤油等 8 种稀释剂对 HDEHP 萃取 Am 和 Eu 的萃取性能的影响, 结果见图 1 和图 2。由图 1 和图 2 可见, 对各种稀释剂来说, 当 $\text{HDEHP} = 0.5\text{F}$ (F , 克式量浓度) 时, $\log D_{\text{Am}}$ 和 $\log D_{\text{Eu}}$ 均与 $\log [\text{H}^+]$ 呈线性关系, 并且其斜率均为 -3.1 。我们用下式比较各种稀释剂的影响:

$$D = \frac{K}{[H^+]^3} \quad (1)$$

式中 D 为分配比, K 为只适用于 HDEHP 浓度为 $0.5 F$ 的平衡常数。计算了上述 8 种溶剂作稀释剂时 Am 和 Eu 的 K , 然后根据分离系数的定义:

$$SF_{Eu/Am} = \frac{D_{Eu}}{D_{Am}} = \frac{K_{Eu}}{K_{Am}} \quad (2)$$

由 K 算出 $SF_{Eu/Am}$, 实验结果列于表 1。

表 1 各种稀释剂的比较

稀 释 剂	K_{Eu}	K_{Am}	$SF_{Eu/Am}$
煤 油	0.72	0.033	21.8
正十二烷	0.84	0.040	21.0
环 己 烷	0.29	0.012	24.7
正 庚 烷	0.54	0.019	28.3
二乙基苯	0.058	0.0018	32.2
二 甲 苯	0.018	0.00051	35.3
甲 苯	0.012	0.00029	41.4
苯	0.0066	0.00020	34.7

由表 1 的数据可见, 虽然在以芳香烃作稀释剂时 $SF_{Eu/Am}$ 要比脂肪烃作稀释剂时稍大, 但由于 HDEHP 在芳香烃中对 Am 的萃取能力太小, 所以我们不考虑采用芳香烃作稀释剂。从表 1 所列四种脂肪烃的数据, 可以发现, 分离作用是依正庚烷、环己烷、煤油和正十二烷的次序降低, 而萃取能力却依环己烷、正庚烷、煤油和正十二烷的次序升高。考虑到这 4 种脂肪烃作稀释剂时, 分离因素差异不大, 正庚烷、环己烷的沸点太低, 加之正庚烷、环己烷、正十二烷在国内都不能大批提供使用, 价格较贵, 因此, 我们选用煤油作稀释剂。以下的工作都用煤油作稀释剂。

(2) HDEHP 浓度对 Am 和 Eu 分配比的影响 在维持其他条件不变的情况下, 改变有机相的 HDEHP 浓度, 测定不同 HDEHP 浓度的 D_{Am} , D_{Eu} 。然后以 $\log D_{Am}$ (和 $\log D_{Eu}$) 对 $\log F_{HDEHP}$ 作图 (见图 3, 4)。结果得到了几条在不同酸度下彼此平行的直线, 其斜率对 Am 和 Eu 分别为 2.2 和 2.1。由此, 我们可以近似地用下式表示 Am 和 Eu 的分配比 D 与 HDEHP 浓度的关系:

$$D \propto [F_{HDEHP}]^2 \quad (3)$$

文献[3—5]报告了 HDEHP 萃取 M(Ⅲ) 元素时分配系数与萃取剂浓度的关系: 在芳香族稀释剂中成 3.0 次方关系; 在脂肪族稀释剂中为 2.5 到 3.0 次方关系。而我们在煤油体系中测得上述关系, 其原因有待进一步研究。

(3) H^+ 离子浓度对 D_{Am} 和 D_{Eu} 的影响 为维持水相其它条件不变而只改变 H^+ 离子浓度, 我们在水相中加入 $NaNO_3$, 使 $NaNO_3 + HNO_3$ 的总浓度保持不变。在这种情况下, 改变 HNO_3 浓度时, NO_3^- 浓度不变, 同时在实验条件下, Na^+ 不被萃取 ($pH=4.0$ 时, Na^+ 在

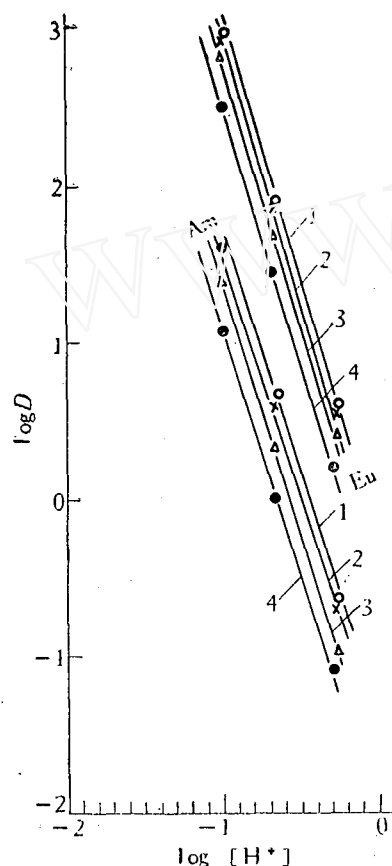


图 1 4 种脂肪烃稀释剂对 Am, Eu 萃取性能的影响
[HDEHP]=0.5F; 1——正十二烷;
2——煤油; 3——正庚烷; 4——环己烷。

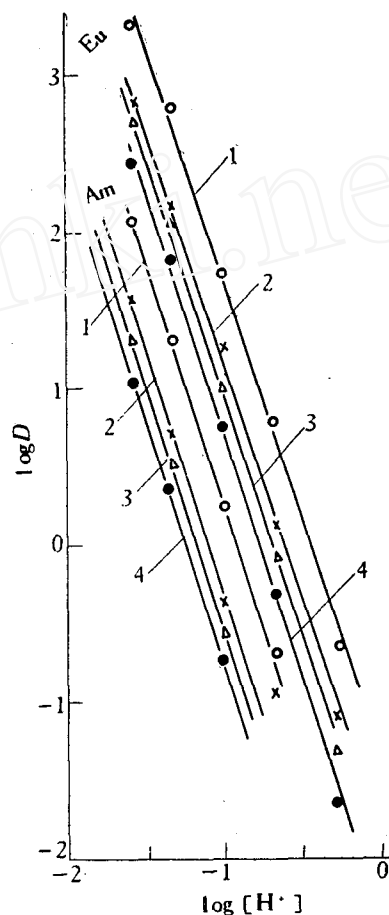


图 2 4 种芳香烃稀释剂对 Am, Eu 萃取性能的影响
[HDEHP]=0.5F; 1——乙苯;
2——二甲苯; 3——甲苯; 4——苯。

HDEHP-苯中分配系数为 10^{-3})。因此,可以认为只有 H^+ 离子浓度在变化。在上述条件下所得结果见图 5 和图 6。由图可见 $\log D_{Am}$ (和 $\log D_{Eu}$) 与 $\log [H^+]$ 均呈直线关系,其斜率分别为 -2.7 和 -2.8 。由此,我们可用下式近似地表示 D_{Am} 、 D_{Eu} 与 $[H^+]$ 的关系:

$$D \propto \frac{1}{[H^+]^3} \quad (4)$$

(4) HNO_3 浓度对 D_{Am} 、 D_{Eu} 的影响 在水相中仅有 HNO_3 而无其他无机盐存在的情况下,我们测定了硝酸浓度对 D_{Am} 和 D_{Eu} 的影响,结果见图 7 和图 8。由所得结果可看出, $\log D_{Am}$ 和 $\log D_{Eu}$ 均与 $\log [HNO_3]$ 呈线性关系,其斜率分别为 -3.3 和 -3.2 ,比较图 5、6 和 7、8 可以发现,图 7 和 8 的斜率绝对值分别大于图 5 和 6 的斜率,这是由于水相仅有 HNO_3 存在时, HNO_3 浓度改变不仅引起 $[H^+]$ 变化,而且 $[NO_3^-]$ 也发生变化之故。图 8 中 $1M HNO_3$ 的实验点向下偏离直线更证明了这一点。由图 5—8 可见,同样 HNO_3 浓度下,加

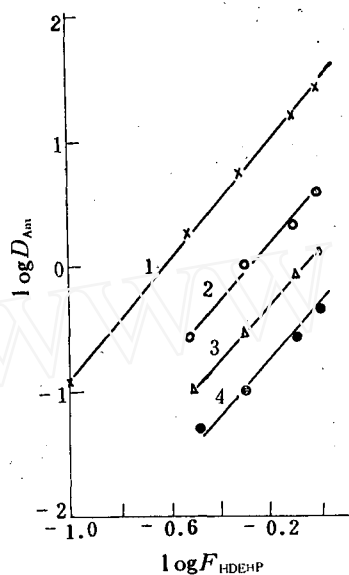


图 3 从 $\mu=1.0$ 中萃取Am分配系数与萃取剂浓度的关系

斜率为2.2; 1—0.1N HNO₃; 2—0.2N HNO₃; 3—0.3N HNO₃; 4—0.4N HNO₃。

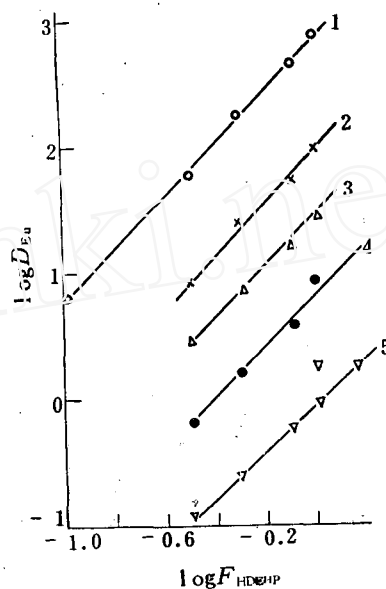


图 4 从 $\mu=1.0$ 中萃取Eu分配系数与萃取剂浓度的关系

斜率为 2.1; 1—0.1N HNO₃; 2—0.2N HNO₃; 3—0.3N HNO₃; 4—0.4N HNO₃。

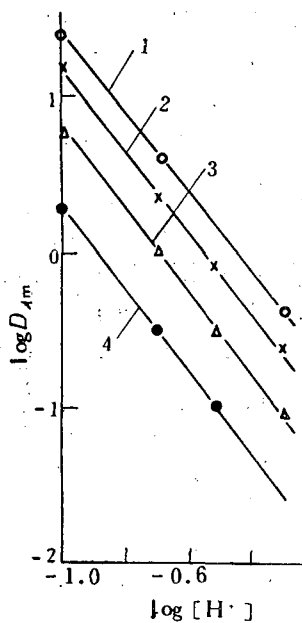


图 5 从 $\mu=1.0$ 中萃取Am时[H⁺]的影响
斜率为-2.7; 1—1.0F HDEHP; 2—0.8F; 3—0.5F; 4—0.3F。

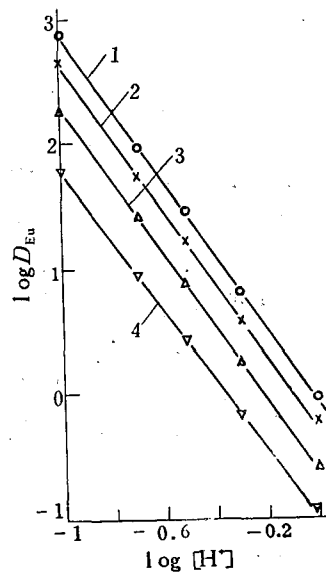


图 6 从 $\mu=1.0$ 中萃取Eu时[H⁺]的影响
斜率为 -2.8; 1—1.0F HDEHP; 2—0.8F; 3—0.5F; 4—0.3F。

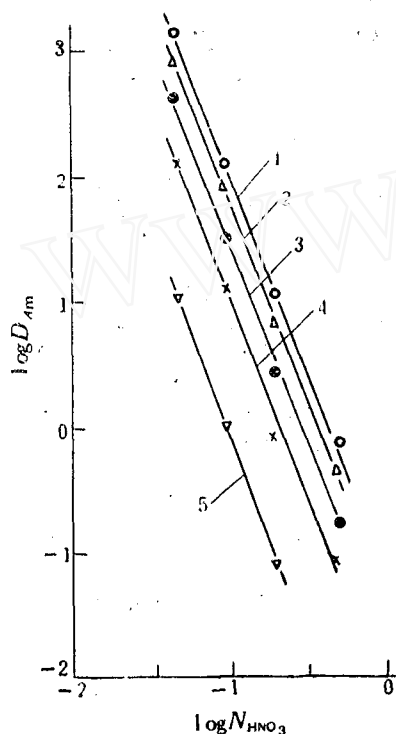


图 7 硝酸浓度对Am分配系数的影响
斜率为-3.3; 1—1.0F HDEHP; 2—
0.8F; 3—0.5F; 4—0.3F; 5—0.1F。

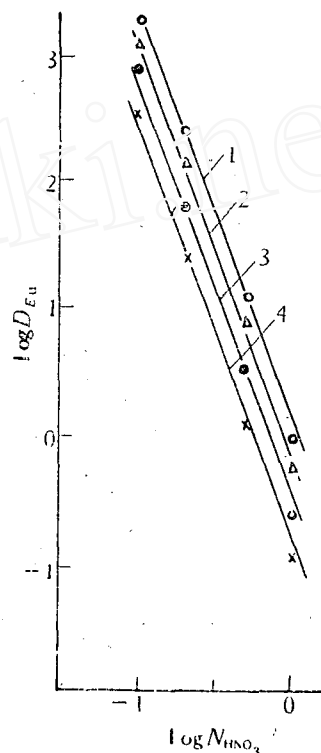


图 8 硝酸浓度对Eu分配系数的影响
斜率为-3.2; 1—1.0F HDEHP; 2—
0.8F; 3—0.5F; 4—0.3F。

入盐类后导致溶液活度系数的改变和形成金属络合物, 使分配系数下降。

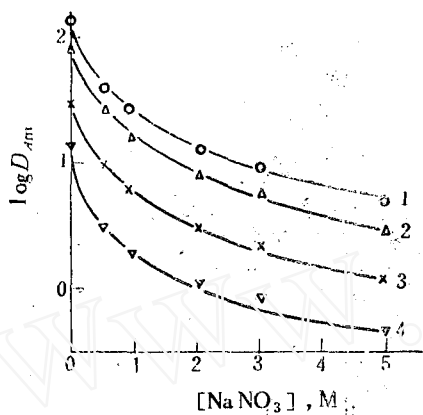
(5) 无机盐对 D_{Am} 和 D_{Eu} 的影响 在工艺溶液中常有各种无机盐存在, 我们选择有代表性的 $NaNO_3$ 和 $Al(NO_3)_3$, 研究了无机盐对分配系数的影响。在维持水相酸度和萃取剂浓度不变的情况下, 分别改变 $NaNO_3$ 和 $Al(NO_3)_3$ 的浓度, 以确定它们对分配比的影响。

由图 9—12 可见, 在水相溶液中存在无机盐使 Am^{3+} , Eu^{3+} 离子在所研究的萃取体系中的 D 降低。同时, 当水相的 H^+ 离子浓度不同时, 无机盐的影响程度也不同, 其规律是随着水相 H^+ 离子浓度升高, 无机盐对 D 的影响降低。

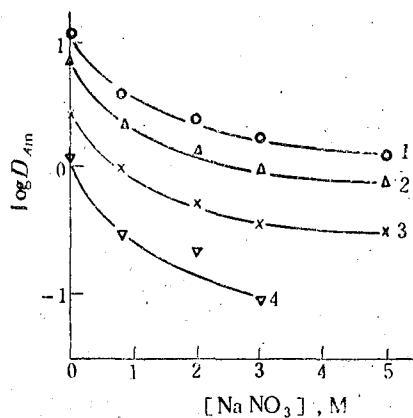
将图 9 与图 11, 图 10 与图 12 比较, 可看出 $Al(NO_3)_3$ 比 $NaNO_3$ 对 Am , Eu 分配系数的影响更大一些。

2. 二价裂片元素 ^{89}Sr 的萃取

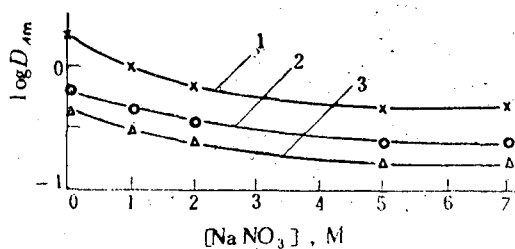
根据HDEHP对一、二价元素的萃取性能, 如果找到一个对二价元素的净化达到要求的条件, 那末该条件对一价元素的净化就会更好。根据上述理由, 我们对二价裂片元素 ^{89}Sr 的



(a) 水相 $0.1M \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$
 1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$;
 3— $0.5F$; 4— $0.3F$.

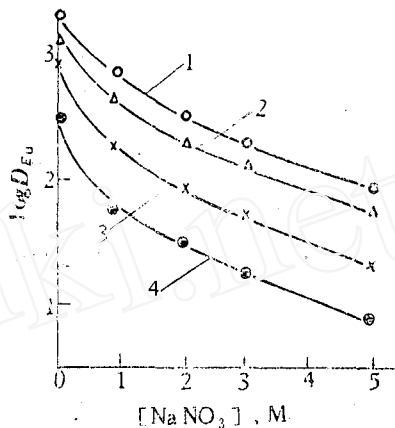


(b) 水相 $0.2M \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$
 1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$;
 3— $0.5F$; 4— $0.3F$.

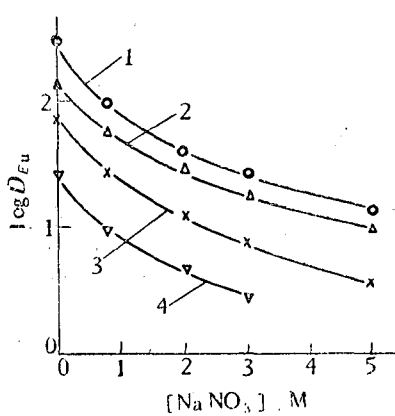


(c) 水相 $0.5M \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$
 1— $1.5F$ HDEHP; 2— $1.0F$;
 3— $0.8F$.

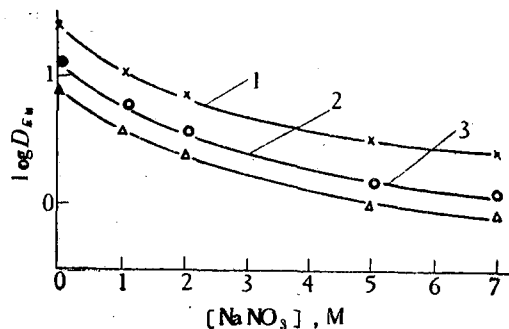
图9 NaNO_3 对 HDEHP-煤油萃取Am的影响



(a) 水相 $0.1M \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$
 1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$;
 3— $0.5F$; 4— $0.3F$.

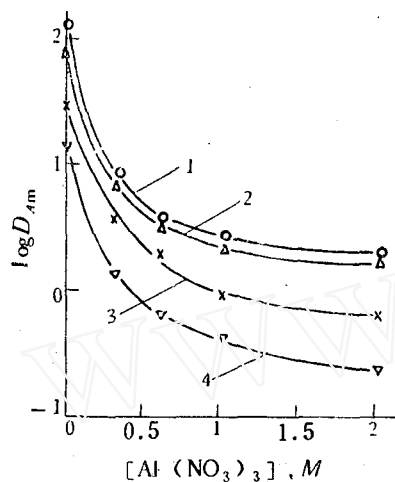


(b) 水相 $0.2M \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$
 1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$;
 3— $0.5F$; 4— $0.3F$.

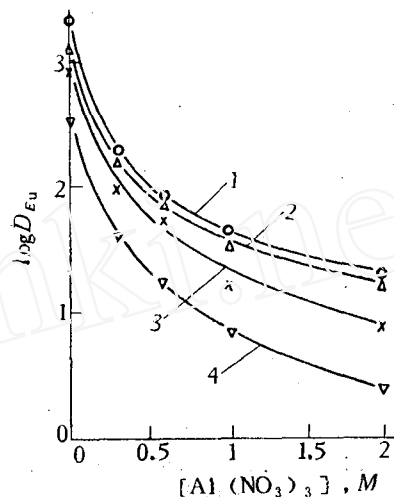


(c) 水相 $0.5M \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$
 1— $1.5F$ HDHHP; 2— $1.0F$;
 3— $0.8F$.

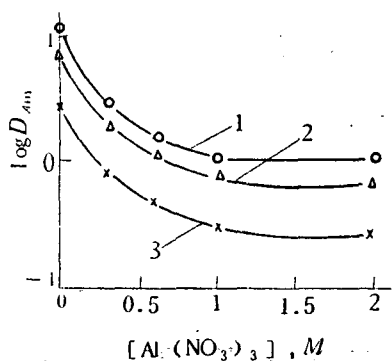
图10 NaNO_3 对 HDEHP-煤油萃取Eu的影响



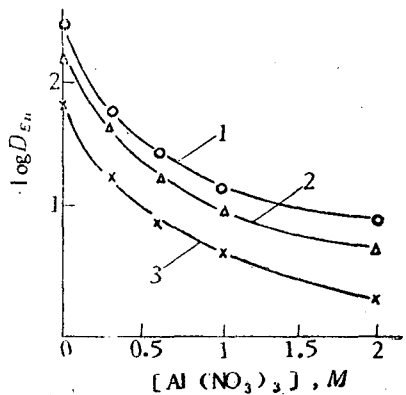
(a) 水相 $0.1M$ $HNO_3 + Al(NO_3)_3$
1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$;
3— $0.5F$; 4— $0.3F$ 。



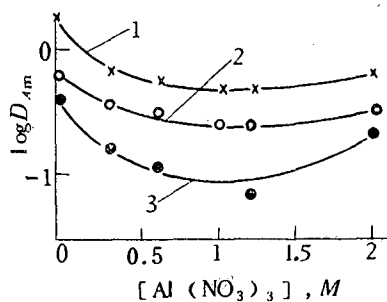
(a) 水相 $0.1M$ $HNO_3 + Al(NO_3)_3$
1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$;
3— $0.5F$; 4— $0.3F$ 。



(b) 水相 $0.2M$ $HNO_3 + Al(NO_3)_3$
1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$ 3— $0.5F$ 。

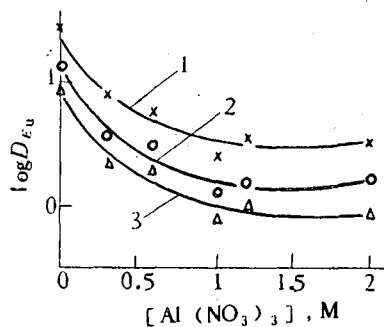


(b) 水相 $0.2M$ $HNO_3 + Al(NO_3)_3$
1— $1.0F$ HDEHP; 2— $0.8F$; 3— $0.5F$ 。



(c) 水相 $0.5M$ $HNO_3 + Al(NO_3)_3$
1— $1.5F$ HDEHP; 2— $1.0F$;
3— $0.8F$ 。

图11 $Al(NO_3)_3$ 对HDEHP-煤油萃取 A_m 的影响



(c) 水相 $0.5M$ $HNO_3 + Al(NO_3)_3$
1— $1.5F$ HDEHP; 2— $1.0F$;
3— $0.8F$ 。

图12 $Al(NO_3)_3$ 对HDEHP-煤油萃取 Eu 的影响

萃取行为作了粗略的研究, 实验结果见图 13 和 14。由图可见 $\log D_{\text{Sr}}$ 与 $\log F_{\text{HDEHP}}$, $\log [H^+]$ 均呈直线关系, 其斜率分别为 +2.0 和 -1.8。我们可近似地用下式表示:

$$D_{\text{Sr}} \propto \frac{[F_{\text{HDEHP}}]^2}{[H^+]^2} \quad (5)$$

由上述结果, 如果选择合适的水相酸度, 可以使三价超铀元素和一、二价裂变元素分离。

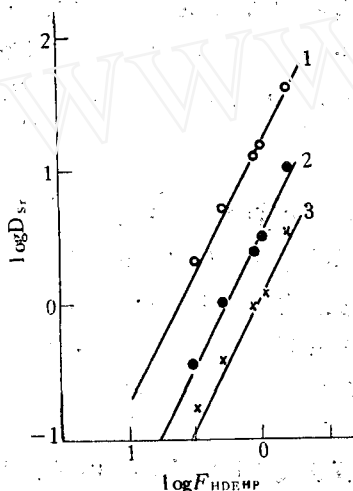


图13 萃取剂浓度对 Sr 分配的影响
1—0.002M HNO₃; 2—0.005M;
3—0.01M。

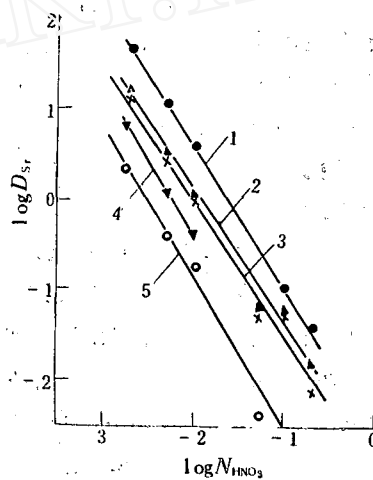


图14 硝酸浓度对 Sr 分配的影响
1—1.5F HDEHP; 2—1.0F;
3—0.8F; 4—0.5F; 5—0.3F。

3. 纯化的HDEHP和未纯化的HDEHP萃取性能比较

如果 HDEHP 的纯度对其萃取性能和分离效果影响不大, 而在工艺上 HDEHP 不经纯化就可使用的话, 那末从经济观点来讲将有很大的好处。为了确定不经纯化的 HDEHP 能否直接使用, 我们比较了纯化过的和未经纯化的 HDEHP 对 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Sr^{2+} 的萃取能力和分离效果。比较结果列于表 2。

表 2

纯化与未经纯化的 HDEHP 比较

HDEHP-煤油: 0.5F; 水相: 0.35M HNO₃; Am^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} 示踪量。

萃 取 剂	D_{Am}	D_{Eu}	D_{Sr}^*	$SF_{\text{Eu/Am}}^{**}$
纯化过的 HDEHP	0.98	15.3	0.061	15
未经纯化的 HDEHP	4.4	29.7	0.21	6.8

* 水相: 0.1M HNO₃; 有机相: 1.0F HDEHP-煤油。

** 这是单次实验结果, 而表 1 中 $SF_{\text{Eu/Am}}$ 是从图 1, 2 的直线算出的, 故有些不一致。

由表 2 所列数据可见, 未经纯化的 HDEHP 萃取能力较纯化过的 HDEHP 强一些, 这可能是由于在未纯化的 HDEHP 中存在着 H_2MEHP 之故^[6]。由实验结果和文献[7]的数据可以得出结论, 在铀系和镭系共萃时, HDEHP 不需要纯化。在工艺中是否可采用不纯化的 HDEHP, 还取决于下一步 DTPA 络合反萃超铀元素。

4. 串级实验的化学条件选择

根据上述实验结果, 在同样条件下, $D_{Eu} > D_{Am}$, 因此在萃取 $Am(III)$ 的条件下, $Eu(III)$ 共萃, 而 D_{Sr} 却比 D_{Am} 小得多, 故在萃取 $Am(III)$ 的条件下, 对 Sr 等一、二价裂片元素则有相当大的净化作用。在我们实验条件范围内, 比较公式(3), (5)可见, 萃取剂浓度对 D_{Am} 和 D_{Eu} 影响较大, 而对 $SF_{Am/Sr}$ 无影响。比较公式(4), (5)可得出 $SF_{Am/Sr}$ 同 $[H^+]$ 有关。

由图 7, 当水相 HNO_3 为 $0.1-0.05M$ 时, 只要 HDEHP 浓度大于 $0.3F$, $Am(III)$ 萃取率就可达到 90% 以上 (相比 1:1)。而当 HDEHP 浓度小于 $1.0F$ 时, $Sr(II)$ 萃取率就不大于 10%, $SF_{Am/Sr}$ 可达 2.5×10^3 。如果水相 HNO_3 浓度等于 $0.2M$, 在小于 $1.0F$ HDEHP 浓度时, Am 分配系数过低, 没有实用价值, 若水相 HNO_3 浓度降至 $0.01M$, Am , Sr 分配系数同时增加, 使 Sr (包括一、二价金属) 净化恶化, 这也是不可取的, 我们选择水相硝酸浓度在 $0.1-0.05M$ 之间。

至于萃取剂浓度的选择, 要取决于水相中有否硝酸盐存在及其量的大小。由多级理论计算, 当理论级为 5 级时, 收率为 99%, 分配比 $D_{Am} \geq 2.3$ 。图 7, 11 的数据列于表 3。

表 3

串级工艺条件中萃取剂浓度选择

理论级: 5 级; Am 收率 $>99\%$; 水相 HNO_3 为 $0.1M$ 。

水相 $Al(NO_3)_3$ 浓度, M	0	0.3	0.6	1.0	2.0
萃取剂浓度, F	>0.2	>0.4	>0.5	>0.8	>1.0

根据溶液中 $Al(NO_3)_3$ 浓度, 可决定萃取剂浓度 (Na^+ 影响比 Al^{3+} 小, 故以 Al^{3+} 代表选择萃取剂浓度)。

由上述原则定工艺条件, 三价铀系和镭系元素收率可达 99%, 对一、二价金属 (Sr, Cs 等) 去污因子在几十到几千范围内。

参 考 文 献

- [1] J. A. Partridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2587(1969).
- [2] D. Dyssen, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1100(1960).
- [3] D. F. Peppard & G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 245(1961).
- [4] B. Weaver & R. R. Shour, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1909(1971).
- [5] G. W. Mason et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2077(1976).
- [6] W. J. McDowell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2127(1976).
- [7] J. M. Chilton & J. J. Fardy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3873(1969).

EXTRACTION OF AMERICIUM AND EUROPIUM BY DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID

ZHOU JIN-ZHONG WANG RUI-ZHEN LI YUN-LONG LIN QIN-YING
ZHONG JIA-HUA HU JIA-ZHEN
(*Institute of Atomic Energy*)

ABSTRACT

The distribution coefficients of Am(III) and Eu(III) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid(HDEHP) from nitric acid solution were measured as a function of the diluent, concentration of extractant, acid in aqueous phase and aluminium nitrate or sodium nitrate. The distribution coefficients of Sr(II) were also measured for the same system as a function of nitric acid concentration and extractant concentration. For practical purpose, the extraction properties of purified HDEHP have been compared with those of the commercial reagent. Finally, several conditions were suggested for multistage counter current test.

简讯 美国化学会和日本化学会今年四月初在美国檀香山(Honolulu)召开的化学大会上共报告了237篇与核放有关的论文,是分别在化工大组下的锕系元素分离小组和核化学与工艺大组下的7个小组中报告的。值得注意的是,有关废物处理及综合利用的共有47篇占20%。中国科学院派了以副秘书长李苏教授为首的12人化学代表团参加了会议,并报告了9篇论文。原子能所副所长汪德熙在锕系元素分离小组报告了该所何建玉等人的论文:“电解还原分离铀钚在普雷克斯流程中的应用”,受到热烈欢迎。曾两次来中国访问的美国著名核化学家、诺贝尔奖金获得者西博格(Glenn T. Seaborg)教授在会议期间做了多次报告,并在大会上做了题为“周期表——通向人造元素的崎岖道路”的普里斯莱奖章讲演(Priestley Medal Address)。