

HBTM PD TP-TBP 从硝酸中协同萃取镅*

王兴海 焦荣洲 朱永贻

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

研究了二(2, 4, 4-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTM PDTP)-磷酸三丁酯(TBP)-煤油(OK)从 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 的 1.0 mol/L NaNO_3 介质中萃取示踪量镅的行为。结果表明, HBTM PDTP-TBP 体系有明显的协萃效应。考察了 HBTM PDTP 和 TBP 浓度及平衡水相 pH 值对镅的分配比的影响, 用斜率法测定了协萃配合物的组成为: $\text{AmA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{TBP}$ 。计算了协萃平衡常数并讨论了萃取机理。

关键词 HBTM PDTP TBP 协同萃取 镅 配合物

中图分类号 O · 614. 35 TQ · 028. 3

文献[1]研究表明, 未纯化的 Cyanex301 在常量稀土元素(RE)存在时优先萃取镅。文献[2, 3]报道了纯化后的 Cyanex301, 即二(2, 4, 4-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTM PDTP)从微量和常量稀土元素中优先萃取镅, 而且有很高的分离因子($\beta > 1000$), 能够达到镅与稀土元素(RE)分离的要求。但应用的 pH 值偏高, 当辐照剂量大于 10^4 Gy 时, 萃取剂开始分解, 性能变差。因此, 有必要寻找能在较低 pH 条件下萃取镅的试剂。由于 HBTM PDTP 是一种弱酸, 无法从较低 pH 值范围硝酸溶液中有效地萃取 ^{241}Am 。如果加入另一种萃取剂, 使二者发生协萃效应, 则能够大大提高对 ^{241}Am 的萃取能力^[4], 从而满足在较低 pH 下从稀土元素中分离 ^{241}Am 的要求, Jarvinen^[5]报道了用二环己基二硫代膦酸-TBP 协萃体系分离 $\text{Am(III)}/\text{Ln(III)}$ 的实验结果。文献[6]证明: HBTM PDTP-TBP 萃取分离 $\text{Am(III)}/\text{Ln(III)}$ 时也具有协萃作用。本文研究 HBTM PDTP-TBP 协同萃取镅的行为, 考察 HBTM PDTP-TBP 协萃体系中 pH 、TBP 和 HBTM PDTP 浓度对 $^{241}\text{Am(III)}$ 的萃取分配比影响, 以期达到降低 pH 值的目的。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Cyanex301 由加拿大 Cyanamid 公司提供, 用文献[6]的方法纯化后得到 HBTM PDTP; TBP 用 50 g/L 碳酸钠溶液去除酸性物质, 再用去离子水洗至中性; 稀释剂用 240 号加氢煤

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1999-04-26 收到修改稿日期: 1999-08-25

王兴海: 男, 28 岁, 化学工程专业, 博士研究生

油, 锦州炼油厂产品, 经二次蒸馏, 取 180°C 到 220°C 馏分; ^{241}Am 由中国原子能科学研究院提供, 纯度大于 99.9%, 使用前配制成放射性浓度为 5 MBq/mL 的溶液; 其它试剂均为分析纯。

液体闪烁计数器, Tri-Carb 2200CA 型, 美国 Packard 产品。

1.2 实验方法

含一定浓度 HBTPDTP 和 TBP 的煤油溶液作有机相, 含示踪量 ^{241}Am 的 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 的 1 mol/L NaNO_3 溶液作水相, 置于具塞玻璃萃取管中并在恒温槽中磁力搅拌 30 min , 离心分相, 取出水相, 测定其 pH 值。再分别取两相样品, 用液闪法测定 ^{241}Am 的放射性活度。分配比用有机相和水相中 ^{241}Am 的放射性浓度比计算。实验过程中保持离子强度不变 ($I(\text{NaNO}_3) = 1.0\text{ mol/kg}$), 恒温槽的温度控制在 $(25 \pm 0.2)^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 HBTPDTP-TBP 协同萃取 ^{241}Am 的协萃图

用恒摩尔法测定 HBTPDTP-TBP 萃取 ^{241}Am 的分配比并示于图 1。萃取体系为, 水相: ^{241}Am , 1 mmol/L HNO_3 ($I(\text{NaNO}_3) = 1.0\text{ mol/kg}$); 有机相: HBTPDTP-TBP-OK, HBTPDTP 和 TBP 的总浓度为 0.75 mol/L 。温度为 25°C 。由图 1 可知, HBTPDTP 和 TBP 存在明显的协萃效应, 提高了 ^{241}Am 在两相间的分配比。

HBTPDTP 单独萃取和 HBTPDTP-TBP 协同萃取 ^{241}Am 时的分配比随平衡水相 pH 值的变化结果示于图 2。HBTPDTP 单独萃取 ^{241}Am 是一种有机磷酸置换萃取 ^{241}Am 的过程。由图 2 可知, 其萃取 ^{241}Am 的半 pH 值 ($D = 1$ 时的平衡水相 pH 值) $\text{pH}_{1/2} = 3.16$, 这与朱永贻、陈靖等的实验结果是一致的^[2,3]。有机相中加入 TBP 后, ^{241}Am 的分配比明显增大, $\text{pH}_{1/2}$ 降到了 2.5 以下。

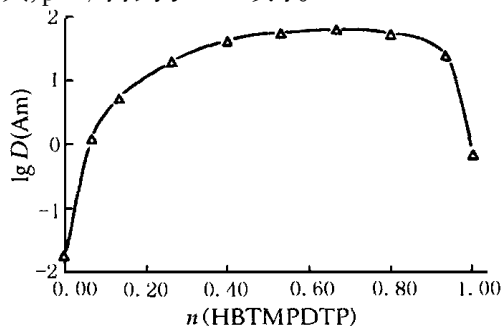


图 1 HBTPDTP-TBP 协同萃取 ^{241}Am 的协萃图

Fig 1 Synergistic extraction of ^{241}Am with HBTPDTP-TBP

有机相 (organic phase): 0.75 mol/L {HBTPDTP+ TBP}-OK;

水相 (aqueous phase): 含示踪量 (trace) ^{241}Am 的 1 mol/L NaNO_3 水溶液, $\text{pH} = 3$

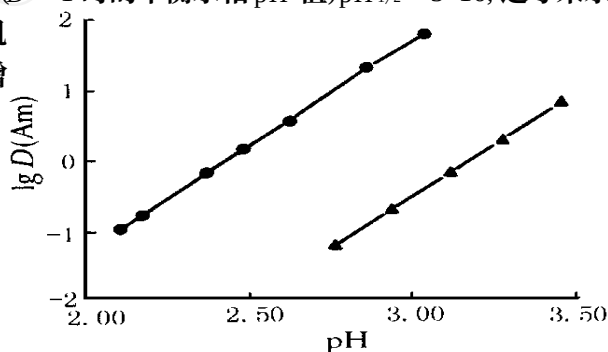


图 2 HBTPDTP 单独萃取和 HBTPDTP-TBP 协同萃取 ^{241}Am 的分配比与平衡水相的 pH 的关系

Fig 2 Dependence of distribution ratio of ^{241}Am on pH value with HBTPDTP and HBTPDTP-TBP as extractants

有机相 (organic phase): 0.5 mol/L HBTPDTP-OK 或 (or) 0.5 mol/L HBTPDTP- 0.2 mol/L TBP-OK;

水相 (aqueous phase): 1 mol/L NaNO_3 , 示踪量的 ^{241}Am (trace of ^{241}Am);

●——HBTPDTP-TBP; ▲——HBTPDTP

根据徐光宪对协萃系数的定义^[7], 用 $D_{\max}$ 表示协萃时的最大分配比, ΣD 表示按照简单加和规则计算的分配比, $D(\text{HA})$ 表示酸性萃取剂单独存在时的分配比, $D(\text{B})$ 表示中性萃取剂单独存在时的分配比。协萃系数 R 、酸性协萃系数 $R(\text{HA})$ 、中性协萃系数 $R(\text{B})$ 分别按下面公式计算:

$$R = D_{\max} / \Sigma D, \quad (1)$$

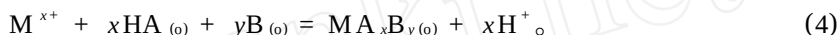
$$R(\text{HA}) = D_{\max} / D(\text{HA}), \quad (2)$$

$$R(\text{B}) = D_{\max} / D(\text{B})_0. \quad (3)$$

根据 HB TM PD TP-TBP 萃取 ^{241}Am 的实验结果计算, 协萃系数分别为: $R = 303$, $R(\text{HA}) = 3428$, $R(\text{B}) = 90$ 。

2.2 HB TM PD TP、TBP 浓度和平衡水相 pH 值对镅的萃取分配比的影响及萃取配合物

文献[3]曾利用两相平衡法研究了不同浓度的 HB TM PD TP 在正庚烷中的缔合情况。结果表明, 当 HB TM PD TP 浓度大于 0.2 mol/L 时, 大部分以二聚体的形式存在; 浓度低时, HB TM PD TP 主要以单体形式存在。例如, HB TM PD TP 在环己烷中浓度为 0.07 mol/L 时, 其分子量为 319, 表明 HB TM PD TP 是以单体形式存在^[3]。未经纯化的 Cyanex301 在二甲苯中的浓度小于 0.1 mol/L 时, 也主要以单体形式存在^[8]。本文的 HB TM PD TP 浓度为 0.5 mol/L , 故其在煤油溶液中主要以二聚体形式存在。一般的二元协同萃取的萃取反应可以表示为:



由于本文研究的有机相中的 HB TM PD TP 是以二聚体形式存在, 因此协同萃取反应用下面的反应式表示:



$$K_{\text{eq}} = c(\text{MA}_a(\text{HA})_{(2b-a)\text{B}_c})_{(o)} \cdot c^a(\text{H}^+)_{(o)} / [c(\text{M}^{a+}) \cdot c^b((\text{HA})_{2(o)}) \cdot c^c(\text{B}_{(o)})]; \quad (6)$$

$$D = c(\text{MA}_a(\text{HA})_{(2b-a)\text{B}_c})_{(o)} / [c(\text{M}^{a+})Y] = K_{\text{eq}}c^b((\text{HA})_{2(o)})c^c(\text{B}_{(o)})c^{-a}(\text{H}^+)Y^{-1}. \quad (7)$$

式(7)中, Y 是与 Am 和 NO_3^- 配合有关的常数, $Y = 1 + \beta_{1c}(\text{NO}_3^-) + \beta_{2c}^2(\text{NO}_3^-)$, 在 1 mol/L 的 NaNO_3 溶液中, $Y = 3.20^{[9,10]}$ 。式(6)中, K_{eq} 是萃取平衡常数, 对式(7)两边同时取对数, 则:

$$\lg D = \lg K_{\text{eq}} + b \lg c((\text{HA})_{2(o)}) + c \lg c(\text{B}_{(o)}) + ap\text{H} - \lg Y. \quad (10)$$

式中, $\text{HA} = \text{HB TM PD TP}$ 、 $\text{B} = \text{TBP}$, 从反应式中可以看出, 在实验温度和水相 NO_3^- 浓度固定的条件下, 影响 ^{241}Am 在两相间分配的主要因素是有机相中 HB TM PD TP 和 TBP 的浓度及平衡水相的 pH 值。

固定 HB TM PD TP 和 TBP 的浓度, 以 ^{241}Am 分配比的对数值对 pH 作图并示于图 3。从图 3 中可以看到, ^{241}Am 的分配比随 pH 值的增大而增大, 而且 $\lg D(\text{Am})$ 与 pH 呈良好的线性关系, 直线的斜率为 $2.85 \sim 2.92$, 取整后为 3。这说明在示踪量 ^{241}Am 的条件下, 与 $(\text{HA})_2$ 的萃取过程是交换反应, 每个 ^{241}Am 要置换 3 个氢, 即 $a = 3$ 。因此只要改变平衡水相的 pH 值就可以显著改变 ^{241}Am 的分配比。

^{241}Am 的分配比与 $(\text{HB TM PD TP})_2$ 和 TBP 浓度的关系分别示于图 4、图 5。从图 4、5 可以看到, $\lg D(\text{Am})$ 与 $\lg c(\text{HB TM PD TP})_2$ 和 $\lg c(\text{TBP})$ 呈良好的线性关系, 直线的斜率分别为 1.79 和 1.02, 取整后为 2 和 1, 即 $b = 2$, $c = 1$ 。

确定了 a 、 b 、 c 的值后, 萃取反应的方程式就可以写成:



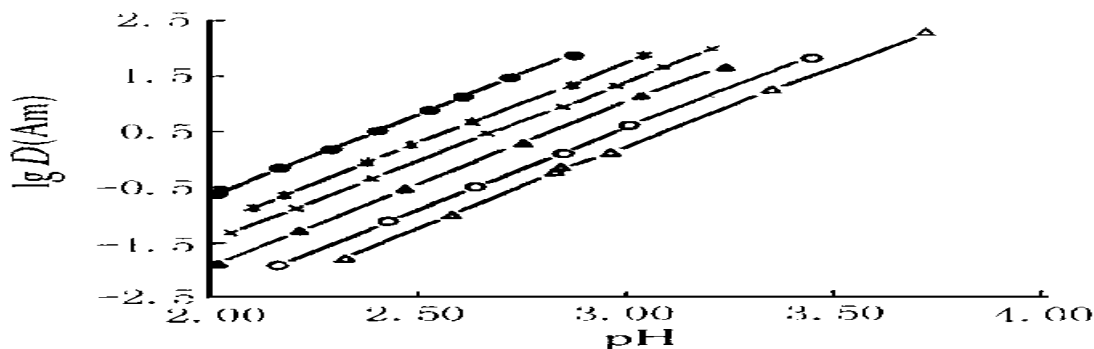


图 3 HB TM PD TP-TBP 协同萃取²⁴¹Am 的分配比与 pH 的关系

Fig 3 Dependence of distribution ratios of ²⁴¹Am on pH value for the synergistic extraction system of HB TM PD TP-TBP

有机相(organic phase): 0.5 mol/L HB TM PD TP-(0.01~0.25) mol/L TBP-OK;

水相(aqueous phase): 1 mol/L NaNO₃, 示踪量的²⁴¹Am (trace of Am);

$c(\text{TBP})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: $\triangle$ —0.01, $\circ$ —0.02, $\blacktriangle$ —0.05, $\times$ —0.1, $*$ —0.2, $\bullet$ —0.25

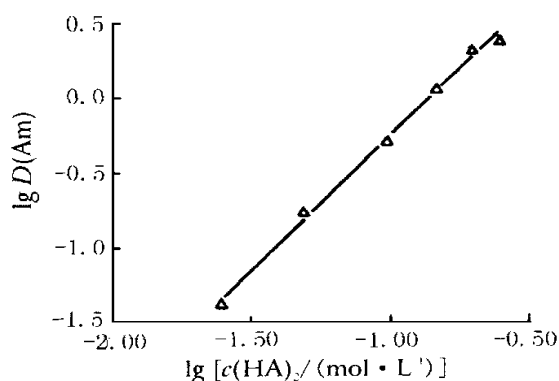


图 4 HB TM PD TP-TBP 协同萃取²⁴¹Am 的分配比与(HB TM PD TP)₂浓度的关系

Fig 4 Dependence of distribution ratios of ²⁴¹Am on (HB TM PD TP)₂ concentration for the synergistic extraction system of HB TM PD TP-TBP

有机相(organic phase): 0.25 mol/L TBP-HB TM PD TP;

水相(aqueous phase): 含 1 mol/L NaNO₃, 示踪量的²⁴¹Am (trace of ²⁴¹Am), pH=3

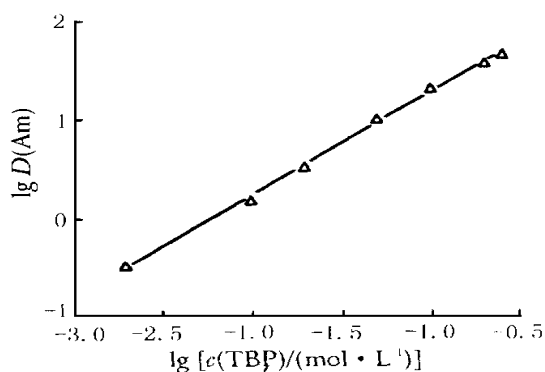


图 5 HB TM PD TP-TBP 协同萃取时²⁴¹Am 的分配比与 TBP 浓度的关系

Fig 5 Dependence of distribution ratios of ²⁴¹Am on TBP concentration for the synergistic extraction system of HB TM PD TP-TBP

有机相(organic phase): 0.5 mol/L HB TM PD TP-TBP;

水相(aqueous phase): 含 1 mol/L NaNO₃ 水溶液, 示踪量的²⁴¹Am (trace of ²⁴¹Am), pH=3

式中, M 为 Am, HA 为 HB TM PD TP, B 为 TBP。因此, HB TM PD TP-TBP 协同萃取 Am 时的协萃配合物为 $\text{AmA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{TBP}$, 这与文献[4]报道的结果是一致的。文献[11]报道了羧酸与中性含 N 配位剂 L 协同萃取 Am 的结果, 羧酸以二聚体形式 $(\text{HA})_2$ 存在, 形成的配合物为 $\text{ML}_n\text{A}_3(\text{HA})_{2n-3}$ 的形式, 这与我们的结果是类似的。与 HB TM PD TP 单独萃取时的配合物

AmA₃(HA) 比较, 分子中加入了中性配位分子 TBP。HB TM PD TP 是一种二配位的一元酸, 如果氢原子被交换, 两个配位原子都参与配位, 如果以酸分子形式参与配位, 就只有一个配位原子参与配位。HB TM PD TP 在有机相中浓度高时是以二聚体的形式存在的, 配位时有 HB TM - PD TP 分子参与配位, 配合物为 AmA₃ · HA · TBP, TBP 只有一个参与配位, 这也满足了 Am 的八配位要求。

2.3 HB TM PD TP-TBP 协同萃取镅的萃取平衡常数

从 2.2 节中得到协同萃取的反应式为:



平衡常数与分配比、HB TM PD TP 浓度、TBP 浓度和 pH 的关系表示成:

$$\lg K_{\text{eq}} = \lg D - 2\lg c(\text{HB TM PD TP})_2 - \lg c(\text{TBP}) - 3\text{pH} + \lg Y_0.$$
 (11)

根据实验得到的数据, 每组实验数据可以得到一个平均的平衡常数值, 其结果列入表 1。

表 1 不同实验条件下的 lgK_{eq} 值及误差

Table 1 lgK_{eq} and error under deferent experimental conditions

pH	c(HB TM PD TP)/(mol · L ⁻¹)	c(TBP)/(mol · L ⁻¹)	lgK _{eq}	lgK _{eq} ± s
2.33~3.72	0.5	0.01	- 5.04	- 4.96 ± 0.08
2.17~3.45	0.5	0.02	- 5.03	
2.02~3.04	0.5	0.05	- 4.97	
2.05~3.21	0.5	0.10	- 4.83	
2.11~3.05	0.5	0.20	- 4.90	
2.02~2.88	0.5	0.25	- 4.91	
3.00	0.5	0.01~0.25	- 5.06	
2.60	0.05~0.5	0.25	- 4.92	

由表 1 计算得到总平均值lgK_{ex (eq)} = - 4.96, 标准偏差为 0.08, 即K_{ex (eq)} = 10^{- 4.96 ± 0.08}。各变量的变化范围分别是 pH: 2.0~3.8, c(HB TM PD TP): 0.05~0.5 mol/L, c(TBP): 0.01~0.25 mol/L, 温度: (25 ± 0.2) °C, HB TM PD TP-TBP 协同萃取的平衡常数与 HB TM PD TP 单独萃取时的平衡常数 10^{- 7.85}相比^[3]提高了近 3 个数量级。

3 结 论

HB TM PD TP-TBP 对²⁴¹Am 的萃取有明显的协萃效应, 协萃系数大于 300, 酸性协萃系数大于 3 × 10³, 中性协萃系数为 90, ²⁴¹Am 分配比的对数值与 pH、TBP 浓度和 HB TM PD TP 浓度的对数值均具有良好的线性关系, 协同萃取的配合物为 AmA₃ · HA · TBP, 萃取反应的平衡常数在 25 °C 时为 10^{- 4.96 ± 0.08}, 比 HB TM PD TP 单独萃取时的萃取平衡常数提高了 3 个数量级。

参 考 文 献

1 Zhu Yongjun, Chen Jianfeng, Choppin GR. Extraction of Americium and Fission Product Lanthanides With Cyanex 272 and Cyanex 301. Solv Extr Ion Exch, 1996, 14(4): 543~553
2 Zhu Yongjun, Chen Jing, Jiao Rongzhou. Extraction of Am (III) and Eu (III) From Nitrate Solutions With Purified Cyanex 301. Solv Extr Ion Exch, 1996, 14(1): 61~68

- 3 陈 靖. 二(2, 4, 4-三甲基戊基)二硫代膦酸萃取分离镅和镧系元素: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 1996
- 4 Hill C, Madic C, Baron P, et al Trivalent Minor Actinides/Lanthanides Separation Using Organophosphinic Acids J Alloys and Compounds, 1998, (271~ 273): 159~ 162
- 5 Jarvinen GD, Barrans RE, Schroeder NC, et al Selective Extraction of Trivalent Actinides From Lanthanides With Dithiophosphinic Acids and Tributylphosphate In: Nash KL, Choppin GR, eds Separation of f Elements New York: Plenum Press, 1995 43~ 62
- 6 王兴海, 焦荣州, 朱永睿. HBTPDTP/TBP 协萃分离示踪量的镅和铕. 核化学和放射化学, 在排印中
- 7 徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 等. 核燃料萃取的化学(I)螯合与中性络合协同萃取. 原子能科学技术, 1963, 7: 487~ 508
- 8 Sole KC, Hiskey JB. Solvent Extraction of Copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. Hydrometallurgy, 1995, 37: 129~ 147
- 9 Horwitz EP, Nuscatello AL, Kalina DG, et al The Extraction of Selected Transplutonium (III) and Lanthanide (III) Ions by Dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethyl Phosphonate From Aqueous Nitrate Media Sep Sci & Technol, 1981, 16(4): 417
- 10 Sillen LG, Martell AE. Stability Constant of Metal-ion Complexes 2nd Ed London: Chemical Society Burlington House 1964 100
- 11 Cordier PY, Hill C, Baron P, et al Am (III)/Eu (III) Separation at Low pH Using Synergistic Mixtures Composed of Carboxylic Acids and Neutral Nitrogen Polydentate Ligands J Alloys and Compounds, 1998, (271~ 273): 738~ 741

SYNERGISTIC EXTRACTION OF AMERICIUM WITH HBTPDTP-TBP FROM NITRIC ACID

Wang Xinghai Jiao Rongzhou Zhu Yongjun

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

ABSTRACT

Extraction of trace amount of americium with HBTPDTP-TBP from nitric acid solution is studied and obviously synergistic extraction occurs. The influences of HBTPDTP concentration, TBP concentration and pH value in equilibrated aqueous solution are investigated. The complex is assumed as $\text{AmA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{TBP}$ with slope method. The extraction constant is calculated and extraction mechanism is discussed.

Key words HBTPDTP TBP Synergistic extraction ^{241}Am (III) Complex