

# 链状聚醚用作萃取剂的研究

## III. Am(III)与Cm(III)的三甘酰双 (二苯胺)萃取及萃取色层分离

朱柏枝 张宗元 杨裕生

徐浚哲 谭千祖

(西北核技术研究所, 西安)

(中国科学院兰州化学物理研究所)

本文研究了三甘酰双(二苯胺)的硝基苯溶液从苦味酸溶液中萃取 Am(III) 和 Cm(III) 的性能, 并与Ce, Nd和Eu的萃取进行了比较。萃合物组成可表示为 $ML_2Pic_3$ ; 分配比随温度上升而下降; 在所有情况下, Am的分配比均大于Cm, 平均分离因数为3.0; 水相中加入DTPA后, 分离因数可达5.6。将此体系移植到萃取色层柱上, 实现了Am(III)与Cm(III)的良好分离。

**关键词** 三甘酰双(二苯胺), 萃取色层分离, Am, Cm。

### 一、引言

在比较三甘酰双(二苯胺)与四甘酰双(二苯胺)萃取裂变产物并确认前者对稀土元素的分离因数大于后者<sup>[1]</sup>的基础上, 我们进一步探索了以三甘双酰胺为骨架, 以含苯环的不同取代胺组合成的五种链状聚醚对稀土的萃取性能<sup>[2]</sup>, 这些取代基包括二苯胺、苄苯胺、二正辛基苯胺及吩噻嗪。结果表明, 三甘酰双(二苯胺)对轻稀土的分离因数最大, 平均值约为2, 并呈现规则的倒序。三价超铀元素的离子半径与轻稀土相近, 都属于f元素。这类链状聚醚应该对三价超铀元素有类似于稀土的萃取能力和较大的分离因数, 本文研究了三甘酰双(二苯胺)萃取Am(III)及Cm(III)的性能, 并与Ce, Nd及Eu进行了比较。水相中加入络合剂二乙三胺五乙酸(DTPA)后, Am(III)的分配比高于Cm(III)的倒序差别进一步扩大, 分离因数可达5.6。这表明此体系对Am(III)与Cm(III)的分离有较好效果。将此体系移植到萃取色层柱上, 研究了不同条件对分离的影响, 实现了Am(III)与Cm(III)的良好分离。

### 二、实验

#### 1. 主要仪器和试剂

**$\alpha$ 放射性测量装置** FJ367通用闪烁探头,  $\phi 65$ mm硫化锌(银)晶体, 配FH408自动定标

1987年7月15日收到。

器; SL-30型液体闪烁谱仪; 7404型四路 $\alpha$ 谱仪。

**恒温箱** 温度误差 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , 内放机械振荡器; 超级恒温器; DL-501型; 萃取管, 5ml; 色层柱, 长6cm, 内径3mm的玻璃柱, 带有循环水套和空气加压支管。

**0.01mol/l三甘酰双(二苯胺)-硝基苯溶液** 称取97mg三甘酰双(二苯胺)溶于20ml 硝基苯中。使用时以硝基苯稀释成所需浓度的溶液。三甘酰双(二苯胺)结构式如图1所示。

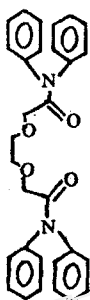


图1 三甘酰双(二苯胺)结构式

介质。

**色层粉** 取0.5ml 0.01mol/l 三甘酰双(二苯胺)-硝基苯溶液于10ml小烧杯中, 加入1ml 硝基苯, 搅匀。加入1g 硅烷化的101担体(140—200目), 搅拌成浆状, 放入85—90 $^\circ\text{C}$ 的鼓风烘箱中, 使加入的1ml 硝基苯挥发(称重法监测), 密封保存。

0.037mol/l 苦味酸溶液和0.01mol/l 苦味酸-0.001mol/l DTPA溶液。使用前取这两种溶液加水稀释成所需浓度的苦味酸溶液或苦味酸-DTPA溶液。

**$^{241}\text{Am}$ 溶液和 $^{244}\text{Cm}$ 溶液**  $\alpha$ 放射性活度分别为 $5.5 \times 10^4$ 计数/min·ml和 $4.5 \times 10^4$ 计数/min·ml, 2mol/l  $\text{HNO}_3$ 。

## 2. 操作步骤

(1)  **$^{241}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 的萃取** 取适量的 $^{241}\text{Am}$ 或 $^{244}\text{Cm}$ 溶液在红外灯下烤干, 以指定浓度的苦味酸溶液溶解。取等体积的两相溶液于萃取管中, 在指定的温度下平衡之。实验结果表明, 振荡1min即可, 实际振荡15min。离心分相后分别取0.400ml两相溶液在小烧杯中蒸干, 以硝酸和高氯酸破坏有机物。如果萃取的是 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 混合物, 则电镀在不锈钢片上, 以 $\alpha$ 谱仪测 $\alpha$ 放射性得各自的含量。单独萃取 $^{241}\text{Am}$ 或 $^{244}\text{Cm}$ 时, 以液体闪烁谱仪测 $\alpha$ 放射性。两种方法的结果相符, 但 $\alpha$ 谱法所得分离因数的误差较小, 可作为很好的校验手段。

(2)  **$^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 的萃取色层分离** 称取256mg色层粉浸泡于三甘酰双(二苯胺)-硝基苯溶液平衡过的蒸馏水中, 然后转入色层柱内, 用洗耳球加压使床高为4cm, 并在色层粉上面填塞少量玻璃毛。以1.5ml适当浓度的苦味酸-DTPA溶液流经柱进行预平衡。

取0.2ml  $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 混合溶液于小烧杯中, 在红外灯下烤干, 用 $\sim 0.03\text{ml}$ 苦味酸-DTPA溶液溶解后转入柱中, 以同种溶液淋洗。收集淋出液于不锈钢盘中烤干, 测量 $^{241}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 的 $\alpha$ 放射性。

## 三、结果和讨论

### 1. $^{241}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 的萃取

(1) **温度的影响** 在水相苦味酸浓度为 $4 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ , 有机相三甘酰双(二苯胺)浓度为 $2 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ 的条件下, 试验了15 $^\circ\text{C}$ , 20 $^\circ\text{C}$ , 25 $^\circ\text{C}$ 和30 $^\circ\text{C}$ 时 $^{241}\text{Am}$ 的萃取(图2)。结果表明, 分配比随温度上升而下降, 30 $^\circ\text{C}$ 时尚不及15 $^\circ\text{C}$ 时D值的一半, 说明此萃取过程是放热反应, 计算出 $\Delta H$ 值为 $-36.6\text{kJ/mol}$ 。

以下的实验均控制在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行。

(2) 三甘酰双(二苯胺) 溶液浓度的影响 固定水相苦味酸浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 。三甘酰双(二苯胺) 浓度在 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 至 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 间变化, 对 $^{241}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 进行萃取(图3)。结果表明, 两元素的分配比随三甘酰双(二苯胺) 浓度的增大而上升, 当浓度大于 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 时, 直线部分的斜率为1.95, 表明 $^{241}\text{Am}$ 或 $^{244}\text{Cm}$ 与三甘酰双(二苯胺)形成1:2的萃合物。由两直线的距离算出Am与Cm的平均分离因数为3.0。萃取剂浓度低于 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 后, 测点高于直线, 表明萃合物组成在低浓时不同, 且分离因数下降。在所有情况下, Am的分配比均大于Cm。

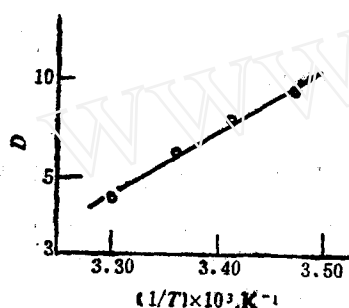


图2  $D_{\text{Am}}$ 值随温度的变化

水相:  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 苦味酸;  
有机相:  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 三甘酰双(二苯胺)-硝基苯;  
相比: 1:1。

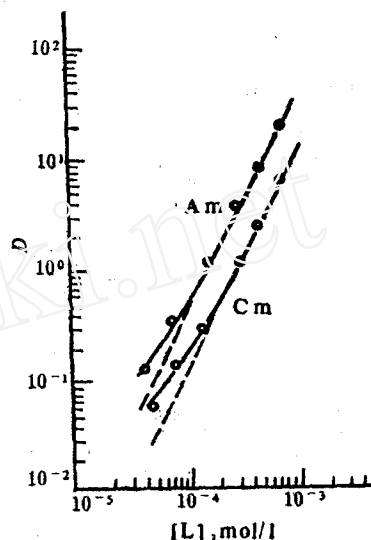


图3  $D$ 值随萃取剂浓度 $[L]$ 的变化

水相:  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 苦味酸;  
有机相: 不同浓度的三甘酰双(二苯胺)-硝基苯;  
相比: 1:1;  
温度:  $25^\circ\text{C}$ 。

(3) 水相苦味酸根浓度的影响 固定有机相中三甘酰双(二苯胺) 的浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ , 水相苦味酸的原始浓度在 $1 \times 10^{-2}$ 至 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 间变化。测得Am与Cm的分配比均随苦味酸浓度的增大而上升。在考虑了苦味酸在硝基苯中的分配随原始浓度的增大而增加<sup>[3]</sup>, 及水相苦味酸的不完全解离之后, 算出各条件下的苦味酸根浓度, 得知Am和Cm的分配比近似与水相中苦味酸根浓度的三次方成线性增长, 与萃取Eu的结果相同<sup>[2]</sup>。

由上两实验得知, 如果用M, L和Pic分别代表Am(或Cm)、三甘酰双(二苯胺)和苦味酸根, 则萃合物组成可以用 $\text{ML}_2\text{Pic}_3$ 表示。

(4) 络合剂对Am, Cm与Ce, Nd, Eu萃取分配比的影响 在苦味酸原始浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , 三甘酰双(二苯胺) 浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的条件下萃取 $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ 及无载体的 $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{152,154}\text{Eu}$ 。稀土元素用高纯锗 $\gamma$ 谱仪测量解谱。Am, Cm与Ce, Nd, Eu萃取的比较列入表1。由表1结果可见, 轻稀土与Am, Cm的分配比均呈倒序排列; Am的分配比约与推算出的Pm的分配比相当, Cm的分配比与Eu相近。因此在该体系中不能实现镧系与超铀元素的分离。

水相中加入络合剂DTPA后, 由于它们与轻稀土元素的正序络合, 扩大了相邻稀土元素间的分离因数<sup>[1]</sup>。Am, Cm萃取中也有类似现象, 在不同DTPA浓度和三甘酰双(二苯胺) 浓度下, Am、Cm分离因数均可达到5.0至5.6之间(表2), 表明此体系对Am与Cm的分离有较好效果。DTPA能降低Am和Cm的分配比, 但可适当增大萃取剂的浓度或苦味酸浓度以

克服之。

表1 Am, Cm与Ce, Nd, Eu萃取分配比的比较

水相:  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  苦味酸;

有机相:  $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  三甘酞双(二苯胺)-硝基苯;

相比: 1:1; 温度:  $25^\circ\text{C}$ 。

| 样号 | $^{141}\text{Ce}$ | $^{147}\text{Nd}$ | $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ | $^{241}\text{Am}$ | $^{244}\text{Cm}$ |
|----|-------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 1  | 81.6              | 7.72              | 1.52                      | 4.92              | 1.73              |
| 2  | 78.9              | 7.66              | 1.54                      | 4.90              | 1.60              |
| 平均 | 80.3              | 7.69              | 1.53                      | 4.91              | 1.66              |

表2 DTPA对Am-Cm分离因数的影响

水相:  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  苦味酸;

有机相: 不同浓度的DTPA-三甘酞双(二苯胺)-硝基苯; 相比: 1:1; 温度:  $25^\circ\text{C}$ 。

| 样号 | DTPA浓度,<br>$\times 10^{-4} \text{ mol/l}$ | 三甘酞双(二<br>苯胺)浓度,<br>$\times 10^{-3} \text{ mol/l}$ | $D_{\text{Am}}$ | $D_{\text{Cm}}$ | 分离<br>因数 |
|----|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| 1  | 5                                         | 1                                                  | 0.090           | 0.016           | 5.6      |
| 2  | 2.5                                       | 1                                                  | 0.220           | 0.039           | 5.6      |
| 3  | 1                                         | 1                                                  | 0.493           | 0.095           | 5.2      |
| 4  | 2.5                                       | 2                                                  | 0.972           | 0.196           | 5.0      |

## 2. $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 的萃取色层分离

(1) **支持体的选择** 试验了三甘酞双(二苯胺)-硝基苯溶液荷载于聚三氟氯乙烯粉上, 然后装柱作Am-Cm分离。此柱能从苦味酸溶液或苦味酸DTPA溶液中牢固地保留Am-Cm。但即使改变苦味酸溶液或DTPA溶液的浓度也不能有效地将Am-Cm淋洗下来。

将三甘酞双(二苯胺)-硝基苯溶液荷载于硅烷化的硅球或硅烷化的101担体上, 在适当的苦味酸-DTPA溶液浓度下, 能实现Am-Cm的较好分离。但是固定相的流失严重, 当用淋洗剂流经柱, 进行预平衡的体积逐渐增大时, Am-Cm分离的效果相应变差, 以至完全不能分离。这与文献<sup>[4]</sup>所述无机支持体即使进行硅烷化处理也不能保留硝基苯大致相符。当我们采用实验部分所述在 $85 \sim 90^\circ\text{C}$ 加热的方法制备色层粉时, 能满意地实现Am-Cm分离, 淋洗峰重现性很好。

(2) **固定相和流动相浓度及柱床高度的确定** 三甘酞双(二苯胺)-硝基苯溶液的浓度加大, Am和Cm的分配比随之增大。减小淋洗液中苦味酸浓度, 增大DTPA浓度, 或者缩短色层粉柱床高度, 均有利于Am-Cm的洗脱。在固定相浓度为 $0.01 \text{ mol/l}$  三甘酞双(二苯胺)-硝基苯溶液, 256mg色层粉装成4cm床高时, 适宜Am-Cm的淋洗液成分为 $0.009 \text{ mol/l}$  苦味酸- $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  DTPA。

(3) **温度对分离Am-Cm的影响** 上述的研究指出, Am和Cm的分配比随温度的升高而下降。在给定成分的淋洗液条件下, 试验了 $26^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ 和 $35^\circ\text{C}$ 柱温对分离Am-Cm的影响, 以 $30^\circ\text{C}$ 为好。温度降低, Am-Cm分离良好, 但Cm的淋出较慢; 温度升高, Am-Cm淋出过快, 分离很差。因此柱温应随淋洗液成分的变化作相应调节。

(4) **流速对分离Am-Cm的影响** 试验了四种不同流速对分离Am-Cm的影响(图4)。流速慢对Am-Cm分离有利, 但增加了分离时间, 以 $0.04 \text{ ml/min}$ 的流速较为适宜, 与一般萃取色层常用的流速相当。

(5) **在选定分离条件下的Am-Cm淋洗** 根据以上试验确定的适宜条件进行了 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 的完全淋洗, 得到了如图5所示的淋洗曲线。显然 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 的分离是良好的, 两峰之间的谷底约有2ml的间隔。由图计算出 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 的分离因数略大于6, 与萃取法测得值相当。但是塔板高度较大, 对 $^{244}\text{Cm}$ 为5.3mm, 对 $^{241}\text{Am}$ 为2.5mm, 这可能与DTPA的络合-解络动力学速度慢有关。Ali和Eberle<sup>[5]</sup>在HDEHP柱上用DTPA-乳酸分离Am与稀土时也

有类似现象。

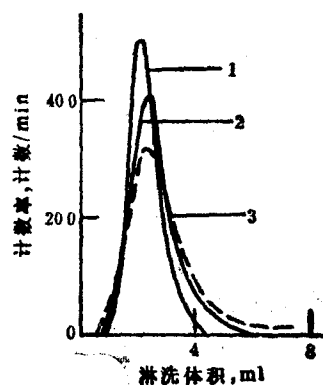


图4 流速对淋洗 $^{244}\text{Cm}$ 的影响

固定相: 0.01mol/l 三甘酞双(二苯胺)-硝基苯;  
流动相: 0.009mol/l 苦味酸- $9.5 \times 10^{-5}$ mol/l DTPA;  
柱温: 30℃.  
1——0.04mol/min和0.03ml/min,  
2——0.06ml/min, 3——0.08ml/min.

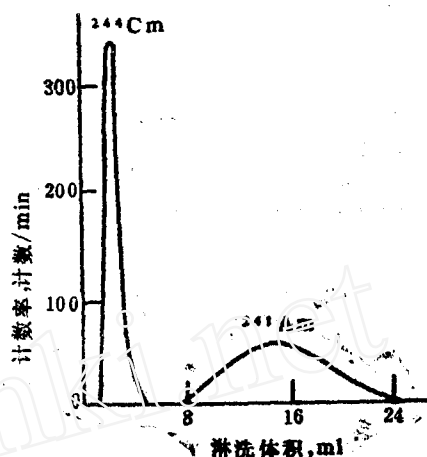


图5  $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 的淋洗曲线

固定相: 0.01mol/l 三甘酞双(二苯胺)-硝基苯;  
流动相: 0.009mol/l 苦味酸- $9.5 \times 10^{-5}$ mol/l DTPA;  
柱温: 30℃.

在淋洗完 $^{244}\text{Cm}$ 峰后, 可适当改变苦味酸-DTPA溶液的浓度将 $^{241}\text{Am}$ 快速淋洗(图6), 也可使用0.4ml 1.5mol/l  $\text{HNO}_3$ 淋洗, 效果更好。

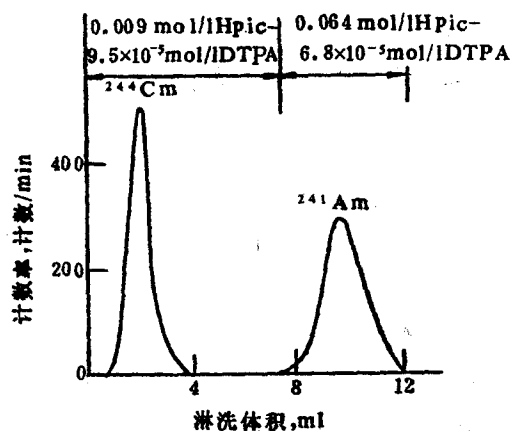


图6 改变淋洗液浓度淋洗 $^{241}\text{Am}$

固定相: 0.01mol/l 三甘酞双(二苯胺)-硝基苯;  
流动相: 不同浓度的苦味酸-DTPA;  
柱温: 30℃.

(6) 分离出的 $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ 的纯度和回收率 将 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 混合溶液引入柱中后, 收集3.9ml  $^{244}\text{Cm}$ 淋出液, 弃去2ml淋出液后, 收集0.5ml 1.5mol/l  $\text{HNO}_3$ 的 $^{241}\text{Am}$ 淋出液, 分别蒸干, 用浓 $\text{HNO}_3$ 破坏有机物, 转移到不锈钢盘中或电镀到不锈钢片上, 在 $\alpha$ 谱仪上测量。结果表明, 分得的 $^{241}\text{Am}$ 中 $^{244}\text{Cm}$ 的沾污 $<0.1\%$ ,  $^{244}\text{Cm}$ 中 $^{241}\text{Am}$ 的沾污 $<0.4\%$ 。四次测定的 $^{241}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 的平均回收率分别为 $(94 \pm 2)\%$ 和 $(92 \pm 3)\%$ 。回收率偏低, 主要原因是用0.03ml淋洗液将 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 转移到柱子时不完全。为了提高回收率, 改用0.2ml淋洗液转移上柱, 此时 $^{241}\text{Am}$ - $^{244}\text{Cm}$ 分离效果几乎相同。

## 四、结 论

1.  $\text{Am(III)}$ ,  $\text{Cm(III)}$  与三价稀土元素相似, 均能被三甘酞双(二苯胺)的硝基苯溶液从苦味酸中萃取, 萃合物的组成也相同。
2. 在上述萃取体系中,  $\text{Am-Cm}$ 的分配比呈倒序, 此现象也与稀土相似。
3.  $\text{Am-Cm}$ 的分离因数达3.0; 水相中加入DTPA组成推拉体系, 可将分离因数扩大到

5.6; 利用萃取色层柱成功地实现了Am-Cm的良好分离。

杨吉纯、孙芝南和李光等同志承担了 $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ 纯度鉴定工作, 作者在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 杨裕生等, 核化学与放射化学, 6 (4), 196 (1984) .
- [2] 丁玉珍等, 化学试剂, 8 (4), 201 (1986) .
- [3] 王文基等, 核化学与放射化学, 2 (2), 153 (1980) .
- [4] Akaza, I., *Bull.Chem.Soc.Japan*, 39, 585 (1966) .
- [5] Ali, S.A.et al., *Inorg.Nucl.Chem.Letters*, 7, 153 (1971) .

## STUDIES ON LINEAR POLYETHERS AS EXTRACTANTS

### III. EXTRACTION AND EXTRACTION CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF Am(III) AND Cm(III)

#### BY N,N,N',N'-TETRAPHENYL-3,6- DIOXAOCANE DIAMIDE

ZHU BAIZHI    ZHANG ZONGYUAN    YANG YUSHENG

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian)

XU JUNZHE    TAN GANZU

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The solvent extraction of Am(III) and Cm(III) from picric acid solution by nitrobenzene solution of N,N,N',N'-tetraphenyl-3,6-dioxaocane diamide was investigated and compared with the extraction of cerium, neodymium and europium. The composition of extraction complexes may be represented as  $\text{ML}_2\text{Pic}_3$ . The distribution ratio falls down with an increase in temperature. In all the cases studied, the distribution ratio of Am(III) is higher than Cm(III). The average value of separation factor is 3 and increases to 5.6 when DTPA is added into the aqueous phase. The system has been applied to extraction chromatography with good separation between Am(III) and Cm(III).

**Key words** N,N,N',N'-Tetraphenyl-3,6-dioxaocane diamide; Extraction chromatographic separation, Am, Cm.