# Am<sup>3+</sup> 与二(2, 4, 4, - 三甲基戊基) 二硫代 膦酸配合物的 f - f 吸收光谱研究<sup>\*</sup>

陈应忠 徐景明 陈 靖 朱永璿

(清华大学核能技术设计研究院,北京 102201)

制备了锕系离子Am<sup>3+</sup>与二(2,4,4,-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTM PDTP)的配合物溶液, 测得了配合物的*f*-*f*吸收光谱。对Am<sup>3+</sup>-HBTM PDTP 4 种对称结构配合物的吸收光谱进行了计 算,通过对实验谱和计算谱的比较进行了谱图解析和指认。结果表明,Am<sup>3+</sup>-HBTM PDTP 配合物 的最大可能的构型是八配位立方体。还对 HBTM PDTP 萃取镅的行为进行了讨论。

**关键词** 二(2, 4, 4, -三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTM PDTP) 镅 配位结构 光谱计算 中图分类号 O 614.35

乏燃料后处理形成的高放废液的安全处置是受到世界公众瞩目的重大问题,将高放废液中的长寿命α核素分离出来并嬗变成短寿命核素,为从根本上解决高放废液的长期危害提供了有效途径。法、日、美等国都在开展分离-嬗变技术的研究工作并已经提出了一些分离流程。从高放废液中分离长寿命α核素遇到的一个难题就是镅同裂变产物从镧到钆等诸镧系元素的分离。由于三价锕系离子Am<sup>3+</sup> 同镧系离子化学性质的相似性造成了分离的困难。在已经提出的高放废液分离流程中,为实现二者的分离,或采用离子交换法或采用配位反萃法,但这都会给流程的运行和衔接造成一定困难,不是很理想的解决办法。虽然液-液萃取过程中常用的烷基膦酸类萃取剂对Am<sup>3+</sup> 同镧系离子的分离效果不理想,但相应的硫代膦酸萃取剂在一定条件下却表现出相当好的分离能力<sup>[1]</sup>。为了在理论上对这两类萃取剂在对三价锕系离子同镧系离子的萃取选择性上的差异作出解释,我们对Nd<sup>3+</sup>、Am<sup>3+</sup> 与二(2,4,4,-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTM PDTP)配合物的f-f 吸收光谱进行了研究,文献[2]介绍了Nd<sup>3+</sup> 配合物的研究结果。本文旨在研究Am<sup>3+</sup> 与二(2,4,4,-三甲基戊基)二硫代膦酸配合物的f-f 超灵敏跃迁光 谱。

\* 核工业科学基金资助项目 收稿日期: 1996-11-27 收到修改稿日期: 1997-12-02 陈应忠: 男, 26 岁, 应用化学专业, 硕士

## 1 实验

## 1.1 试剂

Cyanex 301 为加拿大 CYTEC 公司产品,其主要成分为二 (2, 4, 4-三甲基戊基) 二硫代膦酸 (HB TM PD TP),分子式为 R<sub>2</sub>PSSH,其中 R 为 2, 4, 4-三甲基戊基, Cyanex 301 中 HB TM PD TP 的含量为 73% —85%,使用前进行了纯化<sup>[3]</sup>,经<sup>31</sup>P-NM R 谱和电位滴定测定,纯 化后的产品中HB TM PD TP 含量大于 99%。将HB TM PD TP 配制成浓度为 0.3 mol/L 的甲苯 溶液备用。

 $^{241}$ Am (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液: 由兰州核燃料厂提供的 Am <sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解配制, <sup>241</sup>Am 浓度为 0.5 g/L, 使用前用抗坏血酸调价, P<sub>204</sub>萃取除去子体<sup>237</sup>Np, 处理后的溶液经  $\alpha$  能谱分析证明<sup>241</sup>Am 纯度 > 99%。所用其他试剂均为分析纯。

## 1.2 仪器

Unican SP700C 型紫外可见分光光度计, 与北京东西电子技术研究所 4820 紫外工作站相联。

## 1.3 光谱测定

将HBTM PDTP-甲苯溶液用 N aOH 皂化(皂化度 10%)后与Am (NO₃)₃水溶液接触, 25 下磁力搅拦 30 m in,离心分相后,将含Am<sup>3+</sup>-HBTM PDTP 配合物的有机相在 U n ican SP700C 型紫外可见分光光度计上进行光谱测定,得到吸收光谱图示于图 1。

## 2 光谱计算

## 2.1 计算方法

光谱计算所用模型及程序见参考文献[2]。与Nd<sup>3+</sup>配合物一样,对Am<sup>3+</sup>-HBTMPDTP配 合物按设想的4种空间结构进行了光谱计算,这4种结构是:六配位正八面体(D<sub>3</sub>点群)、八配 位三角形十二面体(D<sub>24</sub>点群)、八配位四方反棱柱体(D<sub>44</sub>点群)和八配位立方体(O<sub>h</sub>点群)。

2.2 Am<sup>3+</sup>-HBTM PD TP 六配位正八面体配合物吸收光谱计算

配合物的模型结构参数列入表 1。进行能级和强度计算所需要的参数列入表 2。其中 R acah 参数  $F_k$  和旋轨耦合参数  $\xi_{\infty}$ 的值取自文献[4], 二体耦合参数  $\alpha, \beta$   $\lambda$ 的值取自文献[5]中与 镅具有类似电子构型的 Eu<sup>3+</sup> 的参数, 计算时根据自由离子能级拟合结果作了适当调节。计算 中忽略了三电子组态相互作用的影响。计算结果示于图 3。

Table 1	Structural param	eters of Am <sup>3+</sup> -H	BTM PD TP com pl	ex under D 3 symmet	ry with 6 ligands
配体	$R_{\rm L}/\rm{nm}$	€∕°	¢/°	<i>q</i> ∟/e	$\alpha_{\rm L}/{\rm pm}^3$
1	2.97	0.00	0.00	- 0.80	2.50
2	2.97	180.00	180.00	- 0.80	2.50
3	2.97	90.00	0.00	- 0.80	2.50
4	2.97	90.00	90.00	- 0.80	2.50
5	2.97	90.00	180.00	- 0.80	2.50
6	2.97	90.00	270.00	- 0.80	2.50

表 1 Am<sup>3+</sup>-HBTM PD TP 六配位正八面体配合物模型结构参数

91

## 第20卷

## 表 2 Am<sup>3+</sup>-HBTM PD TP 六配位正八面体配合物能级 和强度计算的电子结构常数和晶体场常数

Table 2 Electron ic parameters and crystal field parameters of  $Am^{3+}$ -HBTM PD TP

complex under  $D_3$  symmetry with 6 ligands

Racah 参数/cm <sup>-1</sup>	组态参数/cm <sup>-1</sup>	10 <sup>7</sup> 旋轨耦合参数/m <sup>++1</sup> ・J <sup>-1</sup>	偶数项晶体场常数/m <sup>-1</sup>
$F_2 = 419.50$	<b>α</b> = 16.82	$\xi_{so} = 2100 00$	$B_0^{(4)} = 1762.49$
$F_{4}=54.50$	$\beta = -630.0$		$B_4^{(4)} = 1053.29$
$F_{6}=2.15$	𝒴 1750.0		$B \delta^{(6)} = 35.47$
	$\tau_{2}=3.000$		$B \delta^{(6)} = -66.36$
	$\tau_{4}=1.020$		
	$\tau_6 = 0.050$		

## 2.3 Am<sup>3+</sup>-HBTM PD TP 八配位配合物的吸收光谱计算

计算中所用的模型结构参数列入表 3,进行能级和结构强度计算所用的电子结构参数的 取值与计算Am<sup>3+</sup>-HBTM PDTP 六配位正八面体配合物的吸收光谱的取值一致,计算得到的 B kg值列入表 4。

表 3	Am <sup>3+</sup> 与	HBIM PD TP 形成的 3 种构型八配位配合物的模型结构参数
	Table 3	Structural parameters of Am <sup>3+</sup> -HBTM PD TP complex
		under three kinds of symmetry with 8 ligands

	三角形十二面体(D 2d)			四方反棱柱体(D 4d)				立方体(Oh)	
	$R_{\rm L}/{\rm nm}$	€∕°	<i>\\$</i> /°	$R_{\rm L}/\rm{nm}$	€∕°	¢/°	$R_{\rm L}/\rm{nm}$	€∕°	¢∕°
1	2.97	36.00	0.00	2.97	59.26	0.00	2.97	54.73	0.00
2	2.97	72.00	90.00	2.97	59.26	90.00	2.97	54.73	90.00
3	2.97	36.00	180.00	2.97	59.26	180.00	2.97	54.73	180.00
4	2.97	72.00	270.00	2.97	59.26	270.00	2.97	54.73	270.00
5	2.97	144.00	90.00	2.97	120.74	45.00	2.97	125.27	0.00
6	2.97	108.00	180.00	2.97	120.74	135.00	2.97	125.27	90.00
7	2.97	144.00	270.00	2.97	120.74	225.00	2.97	125.27	180.00
8	2.97	108.00	360.00	2.97	120.74	315.00	2.97	125.27	270.00

表 4 Am<sup>3+</sup>-HBTM PD TP3 种八配位配合物模型的晶体场参数

Talbe 4	Crystal field	parameters of Am <sup>3+</sup>	-HBTM PD TP	com plex
---------	---------------	--------------------------------	-------------	----------

under three kinds of symmetry with 8 ligands							
	三角形十二面体 (D 2d)	四方反棱柱体 (D 4d)	立方体 ( <i>O</i> h)		三角形十二面体 (D 2d)	四方反棱柱体 (D 4d)	立方体 ( <i>O</i> h)
B 20	7851.90	- 13498.09	17.24	B 60	- 209.51	515.49	362.29
$\mathbf{B}_{40}$	- 291.65	- 1200.46	- 1524.37	B 64	224.40	—	678.35
<b>B</b> 44	963.21	_	910.55	B 66	_	—	

第 2 期 陈应忠等: Am<sup>3+</sup> 与二 (2, 4, 4-三甲基戊基) 二硫代膦酸配合物的 f-f 吸收光谱研究

## 3 谱图指认与结果讨论

## 3.1 谱图指认

图 1—5 是 Am<sup>3+</sup> -HB TM PD TP 配合物 f - f 超灵敏跃迁的实验谱图和 4 种结构的配合物 的计算谱图。



图 1 Am<sup>3+</sup> 与 HB TM PD TP 配合物的紫外可 见吸收光谱实验谱

Fig 1 Ultraviolet-visible absorption spectrum of Am<sup>3+</sup> -HBTM PDTP complex c(HBTM PTDP)=03mol/L;溶剂:甲苯; 温度:25 ;比色皿长度:10mm



- 图 3 Am<sup>3+</sup> 与 HB TM PD TP 八配位三角形十二 面体配合物理论计算的 *f*-*f* 吸收光谱
- Fig 3 Calculated absorption spectrum of  $Am^{3+}$ -HBTM PDTP complex under  $D_{2d}$  symmetry with 8 ligands



- 图 2 Am<sup>3+</sup> 与 HB TM PD TP 六配位正八面体 配合物理论计算的 *f*-*f* 吸收光谱
- Fig 2 Calculated absorption spectrum of Am<sup>3+</sup>-HBTM PDTP complex under  $D_3$  symmetry with 6 ligands



- 图 4 Am<sup>3+</sup> 与 HB TM PD TP 八配位四方反棱柱 体配合物理论计算的 *f*-*f* 吸收光谱
  - Fig 4 Calculated absorption spectrum of  $Am^{3+}$ -HBTM PDTP complex under  $D_{4d}$  symmetry with 8 ligands

虽然 Am<sup>3+</sup> 的光谱项数目很大,但是配合物的计算光谱在 400—850 nm 区域内一共只出现 2 个可辨认的吸收带。由于吸收带较少,能够得到的信息量也少,故不利于对谱图进行分析与比较。

(1) <sup>7</sup>F<sub>0</sub> <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 实验谱上该吸收带为较宽的吸收带。它其实是包含了两个光谱项, 即
<sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 它们的能级间距很小, 重叠现象严重, 实验谱图上出现一个峰包, 对照计算谱图, 可发
© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.r

现八配位三角形十二面体配合物的该峰相 对强度过大,八配位四方反棱柱体配合物 的该峰相对强度偏小,六配位正八面体配 合物和八配位立方体配合物的该峰相对强 度适宜,且六配位正八面体配合物的该峰 可以观察到峰的裂分。

(2)<sup>7</sup>F<sub>0</sub> <sup>5</sup>D<sub>2</sub>。该峰为超灵敏跃迁峰, 峰强度和位置随配位环境变化较大,在实 验谱上处于 510—520 nm 之间,且可见一 个分裂双峰,峰的左边较高,峰裂分大约有 8 nm。计算谱与实验谱比较,可见六配位正 八面体的超灵敏跃迁区有明显裂分,但峰 左边的强度小于右边,八配位四方反棱柱 体配合物该峰也裂分为两重峰,但也是左 边小于右边,八配位三角形十二面体配合 物该峰无裂分,且相对强度过小。八配位立



Fig 5 Calculated absorption spectrum of Am<sup>3+</sup> -HBTM PDTP complex under O<sub>h</sub> symmetry with 8 ligands

方体配合物该峰分裂为两重峰,而且峰左边高于右边,与实验谱峰比较吻合。

根据以上的比较分析,可见计算谱与实验谱之间符合程度以八配位立方体配合物的为最好, 六配位正八面配合物的符合程度次之, 其余二种构型配合物的计算谱与实验谱之间相差较大。 由此可认为镅与 HB TM PD TP 配合物的构型为八配位立方体, 但不排除六配位正八面体构型的可能。

## 3.2 结果讨论

(1) 通过实验谱与计算谱的比较可得出如下结论: HB TM PD TP 与Am<sup>3+</sup> 形成的配合物的 最可能的配位层结构为八配位立方体构型, 不排除六配位正八面体构型的可能。实际溶液中的 配合物构型可能是多种构型之间互变的动态平衡。由于峰分裂本身的复杂性和实验中所用的 紫外可见分光光度计灵敏度的限制, 实验谱给出的超灵敏跃迁吸收峰的分裂信息不足, 导致在 判断配体的可能配位层构型时具有一定的不确定性。今后在测量配合物紫外可见光谱时, 应使 用灵敏度更高的光谱仪, 并且重点扫描超灵敏跃迁吸收峰区域以获得吸收峰信息更加丰富的 实验谱图, 从而能与计算光谱进行很好的比较, 更有利于对溶液中配合物的实际构型进行推 测。

(2) 镅为锕系元素, 锕系元素 5 f 轨道比镧系元素的 4 f 轨道伸长得较多, 因此外层的满 壳层电子对 5 f 电子的屏蔽作用比对 4 f 的小, 有较强的配位场效应, 即 5 f 电子受晶体场或 配位场的影响较大。而 S 负离子的变形性很大, 反映在定量关系上就是具有较大的极化率。极 化率的大小对晶体场常数 B kq和跃迁强度 D 的计算都有影响, 是造成 S-Am 键稳定性较强的 重要因素, 因此 HB TM PD TP 对Am 有较强的萃取能力。

(3) 由于Am 为放射性元素,前人对其在光谱性质方面的研究很少,故在光谱计算中要用 到一些参数难以从文献中查到,如径向积分参数 r<sup>k</sup>、Am-S 键键长等,在具体计算中这些参 数暂时采用了Nd 的参数作为近似值。如果以后有了更精确的参数,将更有利于对含镅配合物 的光谱计算。 (4) 从实验谱和计算谱之间的比较可以发现,单一构型的配合物的计算谱图与实验谱图相比较都有一定程度的差异。这一方面是因为在进行光谱计算时对配合物结构模型采用了近似处理,只考虑了内层配位原子的影响,从而导致配合物模型的对称性比实验配合物的对称性更高;另一方面可能是由于溶液中实际配合物构型比较复杂,不是以单一构型存在,但这一问题有待继续进行深入研究。

## 参考文献

- Chen Jing, Zhu Yongjun, Jiao Rongzhou The Separation of Am From Lanthanides by Purified Cyanex301 Extraction Sep Sci Technol, 1996, 31(19): 2723-31
- 2 陈应忠, 徐景明, 陈 靖, 等 ·N d<sup>3+</sup> 与 Cyanex 272 及 Cyanex 301 配合物的 *f f* 吸收光谱研究 · 核化学与放 射化学, 1998, 20(1): 28- 35
- 3 陈 靖, 焦荣洲, 朱永璿 . Cyanex 301 的纯化及其特性 . 应用化学, 1996, 13(2): 46
- 4 Carnall W T, Fields PR. L anthanides/A ctinide Chemistry. Field and Hoeller, eds W ashington D C: American Chemical Society. 1967. 86- 101
- 5 Jagasankar CK, Richardson FS. Phenom enological Spin-correlated Crystal-field A nalysis of Energy Levels in L n<sup>3+</sup>: L aCl<sub>3</sub> System s Less-Common M et, 1989, 148: 289-296

## STUDY ON f -f ABSORPTION SPECTRA OF Am<sup>3+</sup> -B IS (2, 4, 4-TR M ETHYL PENTYL) D ITH IOPHO SPH IN IC AC D COM PL EX

Chen Yingzhong Xu Jingming Chen Jing Zhu Yongjun

(Institute of N uclear Enerey Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

### ABSTRACT

The complex solution of  $Am^{3+}$  with HBTM PDTP (bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid) is prepared The f-f absorption spectra of  $Am^{3+}$ -HBTM PDTP complex is determined By comparing the experimental results with calculated spectra according to 4 possible complex structure models, assignment to the structure of  $Am^{3+}$ -HBTM PDTP in solution is given The most possible structure of  $Am^{3+}$ -HBTM PDTP complex is cubic with 8 ligands

Key wordsB is (2, 4, 4-trim ethylpentyl) dithiopho sphinic acid (HBTM PD TP)AmericiumStructure of complexCalculation of absorption spectra