

硝酸体系中三烷基氧膦萃取 Tc(VII) 的研究

冯孝贵 梁俊福 宋崇立 焦荣洲

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

研究了用三烷基氧膦(TRPO)-煤油溶液从硝酸体系中萃取 Tc(VII) 的行为和机理, TRPO 萃取 Tc(VII) 的反应式为: $H^+ + TcO_4^- + 2TRPO \rightleftharpoons HTcO_4 \cdot 2TRPO$ 。给出了 TRPO 萃取 Tc(VII) 的热力学常数 ΔG^\ominus 、 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 以及表观平衡常数 K_o 。研究了 HNO_3 、 $UO_2(NO_3)_2$ 、 $Zr(NO_3)_4$ 对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的分配比 $D(Tc(VII))$ 的影响。结果表明: 当 $c(HNO_3)_{(a)} < 0.35 \text{ mol/L}$ 时, $D(Tc(VII))$ 随着酸度的增加而增加, 当 $c(HNO_3)_{(a)} > 0.35 \text{ mol/L}$ 时, $D(Tc(VII))$ 随着酸度的增加而降低; Tc(VII) 分别与 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 存在共萃效应。

关键词 三烷基氧膦(TRPO) 萃取 Tc(VII)

中图分类号 O 615.3 TQ 028.3

^{99}Tc 是造成放射性废物长期危害的主要核素之一, 也是铀的高产额裂变产物(对 ^{235}U 是 6.1%), 其半衰期为 $2.13 \times 10^5 \text{ a}$, 有一定毒性。Tc 的地球化学活性大, 不易被地壳、土壤阻滞。它的生物转移活性也大, 可在陆上植物中流动。因此在放射性废物长期风险评价中和在高放废液处置中研究 ^{99}Tc 的行为具有重要意义。TRPO 是一种三烷基(C_6 - C_8) 氧化膦的混合物, 它在硝酸体系中萃取超铀元素 U、Np、Pu、Am、Cm 等的同时, 对 Tc(VII) 也有很强的萃取能力。本文旨在研究硝酸体系中 TRPO 萃取 Tc(VII) 的化学行为及其萃取机理, 以进一步完善 TRPO 流程。

1 实验部分

1.1 试剂

三烷基氧膦(TRPO) 为济南磷肥厂产品, 30% TRPO-煤油溶液按文献[1]方法处理和配制。 $NH_4^{99}TcO_4$ 由英国进口。其它试剂均为分析纯。

1.2 仪器

Tri-Carb 2000 CA 液体闪烁计数器, 美国 Packard 公司产品; Mettler DL 40GP 自动滴定仪, 瑞士 Mettler 公司产品。

收稿日期: 1997-01-27 收到修改稿日期: 1997-08-18

冯孝贵: 男, 30岁, 化学工程专业, 硕士, 助理研究员

1.3 实验方法

萃取实验在 20 mL 带塞磨口试管中进行。试管中分别加入 TRPO-煤油有机相与相应水相, 相比为 $V_{(o)} / V_{(a)} = 1 / 1$, 在恒温水浴中 (± 0.2) 用电磁搅拌, 平衡时间为 15 min, 离心分相后, 分别测定有机相及水相样品中 ^{99}Tc 的含量。

1.4 分析方法

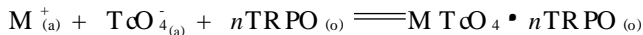
有机相、水相中 ^{99}Tc 含量用液体闪烁计数器测量其 β 放射性计数率, 用样品谱指数 (SIS) 法校正后得到放射性活度。用标准 NaOH 溶液在自动滴定仪上测定水相酸度, 用去离子水 ($\text{pH} = 5.4 \sim 5.6$) 反萃后再用标准 NaOH 溶液在自动滴定仪上测定有机相中的酸度。

2 结果与讨论

2.1 TRPO-硝酸体系中 Tc(VII) 的萃取化学

用斜率法研究了 TRPO 从硝酸体系中萃取 Tc(VII) 的溶剂化数及表观平衡常数。

TRPO 萃取 Tc(VII) 的平衡方程式为 (M^+ 代表 H^+ 或 NH_4^+):



Tc(VII) 的分配比 D 为

$$D = \frac{c(MTcO_4 \cdot nTRPO)_{(o)}}{c(TcO_4^-)_{(a)}} \quad (1)$$

萃取反应的热力学平衡常数 K_a 为:

$$K_a = \frac{a(MTcO_4 \cdot nTRPO)_{(o)}}{a(M^+)_{(a)} \cdot a(TcO_4^-)_{(a)} \cdot a^n(TRPO)_{(o)}} = K_c \cdot K_\gamma \quad (2)$$

式中, K_c 为表观平衡常数, K_γ 集中反应活度系数的影响:

$$K_c = \frac{c(MTcO_4 \cdot nTRPO)_{(o)}}{c(M^+)_{(a)} \cdot c(TcO_4^-)_{(a)} \cdot c^n(TRPO)_{(o)}} \quad (3)$$

$$K_\gamma = \frac{Y(MTcO_4 \cdot nTRPO)_{(o)}}{Y(M^+)_{(a)} \cdot Y(TcO_4^-)_{(a)} \cdot Y^n(TRPO)_{(o)}} \quad (4)$$

当温度、压力一定时, K_a 为常数, 表观平衡常数 K_c 随着 K_γ 的变化而变化。根据电解质溶液理论, 温度、压力一定时, 水相组分的活度系数是水相离子强度的函数。而有机相组分的活度系数与有机相的组成和性质有关, 当体系确定且两相处于平衡状态时, 有机相组分的活度系数和水相的组成和性质有关。因此可以认为 K_γ 也是水相离子强度的函数, 进而可以认为 K_c 是平衡水相离子强度的函数。对确定的萃取体系, 如果在实验过程中维持温度、压力、水相离子强度恒定, K_c 近似为常数, 于是由式 (1)、(3) 可得:

$$D = K_c \cdot c(M^+)_{(a)} \cdot c^n(TRPO)_{(o)} \quad (5)$$

在相比 $V_{(o)} / V_{(a)} = 1 / 1$, 并且只有 $MTcO_4$ 电离产生 M^+ 时, 存在有

$$c(M^+)_{(a)} = \frac{c_0(M^+)_{(a)}}{(1 + D)} \quad (6)$$

由式 (5)、(6) 可得

$$D(1 + D) = K_c \cdot c_0(M^+)_{(a)} \cdot c^n(TRPO)_{(o)} \quad (7)$$

与 TBP 从 HNO_3 体系中萃取 Tc(VII) 类似^[2], TRPO 从 HNO_3 体系中萃取 Tc(VII) 时, 要

考虑 HNO_3 的竞争。在低酸度时, TRPO 萃取 HNO_3 的配合物形式为 $\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO}$ [3], 因此应按下式计算 $c(\text{TRPO})_{(o)}$:

$$c(\text{TRPO})_{(o)} = c_0(\text{TRPO})_{(o)} - c(\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO})_{(o)} - n \cdot c(\text{M TcO}_4 \cdot n\text{TRPO})_{(o)} \quad (8)$$

由于 TRPO 的浓度比 Tc(VII) 的浓度约高 3 个数量级 (TRPO 的浓度为 $0.123\text{--}0.737 \text{ mol/L}$, Tc(VII) 的浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{--}3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 因此 (8) 式中最后一项可以忽略, 则有 HNO_3 的竞争时, 按下式计算 $c(\text{TRPO})_{(o)}$:

$$c(\text{TRPO})_{(o)} = c_0(\text{TRPO})_{(o)} - c(\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO})_{(o)} \quad (9)$$

如无 HNO_3 时, $c(\text{TRPO})_{(o)} = c_0(\text{TRPO})_{(o)}$ (10)

实验测定了不同浓度的 TRPO-煤油溶液从去离子水 ($\text{pH} = 5.4\text{--}5.6$) 中萃取 NH_4TcO_4 的分配比, 在实验中, 初始水相 NH_4^+ 离子浓度相同 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), 根据 (7) 式和 (10) 式, 作 $\lg(D(1+D)) - \lg c(\text{TRPO})_{(o)}$ 图 (图 1 直线 2), 实验点呈线性分布, 线性回归后得到 $\lg(D(1+D)) = 2.17 \lg c(\text{TRPO})_{(o)} - 0.18$, 经计算得到 $K_c = 6.61 \times 10^4$, n 值接近于 2。表明 TRPO 从去离子水中萃取 Tc(VII) 时形成 2:1 配合物, 即为 $\text{NH}_4\text{TcO}_4 \cdot 2\text{TRPO}$ 。

实验测定了在 $c(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.01, 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaNO}_3)_{(a)} = 2 \text{ mol/L}$ 的硝酸体系中, 不同浓度的 TRPO-煤油溶液萃取 Tc(VII) 的分配比。在实验过程中保持 $c(\text{H}^+)_{(a)}$ 离子浓度相同, 根据 (5) 式和 (9) 式, 作 $\lg D - \lg c(\text{TRPO})_{(o)}$ 图 (如图 1 直线 1, 3)。实验点呈线性分布, 线性回归后得到:

$c(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.01 \text{ mol/L}$ 时, $\lg D = 1.99 \lg c(\text{TRPO})_{(o)} + 1.88$, 经计算得到 $K_c = 7.59 \times 10^3$ 。

$c(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.1 \text{ mol/L}$ 时, $\lg D = 2.04 \lg c(\text{TRPO})_{(o)} + 2.97$, 计算得到 $K_c = 9.33 \times 10^3$ 。上述结果表明, 在去离子水和酸度较低的硝酸体系中, TRPO 萃取 Tc(VII) 时形成 2:1 配合物: $\text{HTcO}_4 \cdot 2\text{TRPO}$ 。

如前所述, K_c 和平衡水相的离子强度有关, 可以认为是平衡水相的离子强度的函数。在 $c(\text{NaNO}_3)_{(a)} = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.01$ 和 0.1 mol/L 的硝酸体系中, 平衡水相的性质及离子强度接近, 因此这两个体系中的表观平衡常数 K_c 比较接近; 而在去离子水 ($\text{pH} = 5.4\text{--}5.6$) 体系中, 平衡水相的离子强度很低, 因此其 K_c 值与 $c(\text{NaNO}_3)_{(a)} = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.01$ 和 0.1 mol/L 的硝酸体系中的 K_c 相差较大。根据溶液理论可以知道, 去离子水 ($\text{pH} = 5.4\text{--}5.6$) 体系更接近理想体系, 因此其 $K_c = 6.61 \times 10^4$ 更接近 K_∞ 。

上述实验表明: 在去离子水 ($\text{pH} = 5.4\text{--}5.6$) 和酸度较低的硝酸体系中, TRPO 萃取

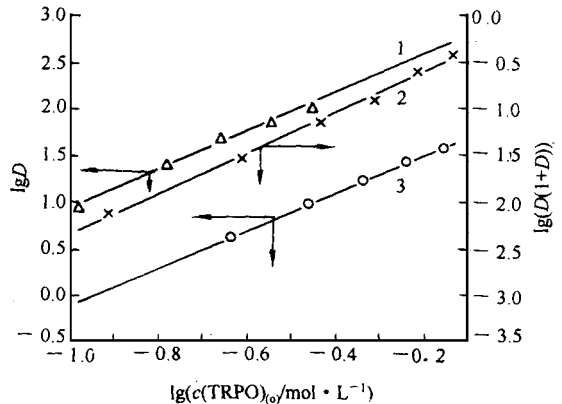


图 1 25 时 TRPO 浓度对 Tc(VII) 的分配比的影响

Fig 1 Effect of the TRPO concentration on the distribution ratio of Tc(VII) at 25

- 1— $0.1 \text{ mol/L HNO}_3, 2 \text{ mol/L NaNO}_3$,
2—去离子水 ($\text{pH} = 5.4\text{--}5.6$),
3— $0.01 \text{ mol/L HNO}_3, 2 \text{ mol/L NaNO}_3$

Tc(VII) 的溶剂化数 $n = 2$, 这与 TOPO (三辛基氧膦) 萃取 Tc(VII) 的溶剂化数 $n = 2$ 相同^[4], 但与 TBP 萃取 Tc(VII) 的溶剂化数 $n = 3$ 不同^[2,5,6]。与 TBP 萃取 Tc(VII) 生成的配合物的可能的结构式^[5,6]类比, 推测 TRPO 萃取 Tc(VII) 生成的配合物的可能的结构式示于图 2。文献[5]认为, 这种配合物可能经过以下两步生成: (1) 在两相界面处一个水化的 TRPO 分子与 HTcO₄ 中的一个 O 原子配位后进入有机相主体; (2) 有机相主体中一个未水化 TRPO 分子与第一步中部分配位的 HTcO₄ 中的 H 原子通过氢键结合。

2.2 TRPO-硝酸体系中 Tc(VII) 的萃取热力学

由热力学可知, 萃取反应的自由能增量 ΔG 与热力学平衡常数 K_a 有如下关系:

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (11)$$

在恒温条件下, 又有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

式中, ΔH 为焓增量, ΔS 为熵增量, R 为气体常数, T 为绝对温度。由(11)、(12)式得:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

由于缺少各组分的活度系数, 实验中得到的只是表观平衡常数 K_c , 因此有

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H_c}{RT} + \frac{\Delta S_c}{R} \quad (14)$$

(14) 式中各下标 c 用来表示与(13)式之区别。

由(5)、(14)式可以得到

$$\ln D = -\frac{\Delta H_c}{RT} + \frac{\Delta S_c}{R} + \ln c(\text{H}^+)_{(a)} + 2 \ln c(\text{TRPO})_{(o)} \quad (15)$$

假设在温度变化不大的范围内近似有 $\Delta C_p = 0$ (C_p 为等压热容), 由于 $\left(\frac{\partial \Delta H_c}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$, $\left(\frac{\partial \Delta S_c}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T}$, 则在该温度范围内 ΔH_c 、 ΔS_c 近似为常数。如果实验中维持 $c(\text{H}^+)_{(a)}$ 、 $c(\text{TRPO})_{(o)}$ 不变, 则以 $\ln D$ 对 T^{-1} 作图应得到一条直线。实验测定了 $c_0(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.01 \text{ mol/L}$ 时, 不同温度下 30% TRPO-煤油萃取 Tc(VII) 的分配比。根据(15)式, 以 $\ln D - 1/T$ 作图(图 3), 实验点呈线性分布, 线性回归后得到

$$\ln D = -19.9 + 7561.1/T \quad (16)$$

根据(15)式和(12)式分别计算, 可以得到 25 时 30% TRPO-煤油从 $c_0(\text{HNO}_3)_{(a)} = 0.01 \text{ mol/L}$ 的硝酸体系中萃取 Tc(VII) 的 $\Delta H_c = -62.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_c = -119 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $\Delta G_c = -27.4 \text{ kJ/mol}$, 根据(11)式计算得到其表观平衡常数 $K_c = 6.31 \times 10^4$ 。此值与去离子水 (pH = 5.4-5.6) 体系中的 K_c 值一致。TRPO 萃取 Tc(VII) 的 ΔH_c 与 TBP 萃取 Tc(VII) 的 ΔH_c (其值为 $-58.2 \pm 3.1 \text{ kJ/mol}$)^[2,6] 相近, 负值表明 TRPO 萃取 Tc(VII) 的反应为放热反应, 较低温度有利于 Tc(VII) 的萃取。 ΔG_c 反映萃取剂萃取能力的强弱, ΔG_c 为比较大的负值表明 TRPO

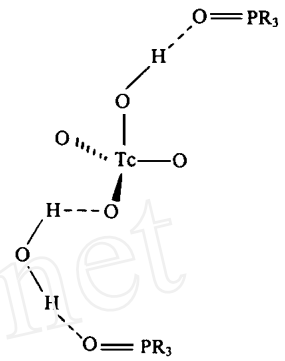


图 2 TRPO 萃取 Tc(VII) 的配合物的可能结构式

Fig. 2 Possible structure of the TRPO-HTcO₄ complex

萃取 Tc(VII) 的能力较强。

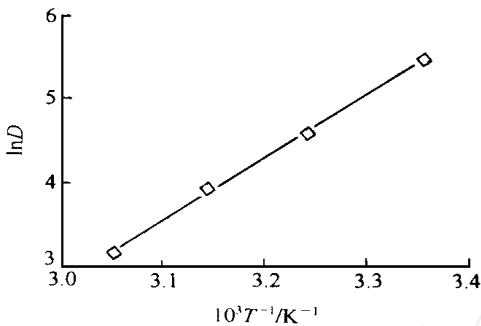


图 3 温度对 Tc(VII) 分配比的影响

Fig 3 Effect of the temperature on the distribution ratio of Tc(VII)

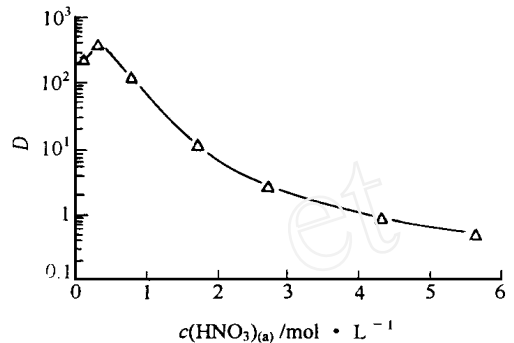


图 4 25 时酸度对 Tc(VII) 分配比的影响

Fig 4 Effect of the acid concentration on the distribution ratio of Tc(VII) at 25

2.3 硝酸浓度对 Tc(VII) 的分配比的影响

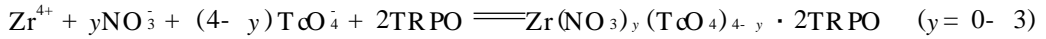
图 4 为 30% TRPO-煤油溶液萃取 Tc(VII) 的分配比随 $c(\text{HNO}_3)_a$ 的变化曲线, 其趋势与 TBP、TOPO 萃取 Tc(VII) 时类似^[2,4,6], 当 $c(\text{HNO}_3)_a < 0.35 \text{ mol/L}$ 时, Tc(VII) 的分配比随着酸度的上升而上升, 当 $c(\text{HNO}_3)_a > 0.35 \text{ mol/L}$ 时, Tc(VII) 的分配比随着酸度的上升而下降。对此可以解释如下: TRPO 从 HNO_3 体系中萃取 Tc(VII) 时, 同时还萃取 HNO_3 , 当酸度较低时, HNO_3 的盐析效应占主导地位; 另外, H^+ 浓度的增加有利于配合物 $\text{HTcO}_4 \cdot 2\text{TRPO}$ 的生成, 其结果使 Tc(VII) 的分配比升高。但当酸度较高时, HNO_3 的竞争作用占主导地位, 结果使 Tc(VII) 的分配比下降。Tc(VII) 的分配比随平衡水相 HNO_3 浓度的变化趋势正是这几种效应综合作用的结果。

2.4 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 与 Tc(VII) 的共萃效应

文献^[6-10]报道了 TBP 从 HNO_3 体系中萃取 Tc(VII) 时, Tc(VII) 分别与 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 存在共萃效应。本文初步研究了 30% TRPO-煤油溶液从 HNO_3 体系中萃取 Tc(VII) 时, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 浓度变化对 Tc(VII) 的分配比的影响, 实验结果示于图 5、6。在图 5 曲线 2 所示实验中, 加入硝酸铈的目的是为了维持水相离子强度不变。结果表明: 当 $c_0(\text{UO}_2^{2+})_a < 0.25 \text{ mol/L}$ 或 $c_0(\text{Zr}^{4+})_a < 0.035 \text{ mol/L}$ 时, 随着 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 浓度的升高, Tc(VII) 的分配比呈上升趋势; 当 $c_0(\text{UO}_2^{2+})_a > 0.25 \text{ mol/L}$ 后, 铀的竞争作用增强, Tc(VII) 的分配比呈下降趋势。

实验研究了高放废液中主要金属离子的硝酸盐 NaNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 等浓度变化对 Tc(VII) 的分配比的影响。结果表明: 在 HNO_3 体系中, 随着水相中 NaNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 等浓度的升高, Tc(VII) 的分配比呈下降趋势。这与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 对 Tc(VII) 的分配比的影响相反。这可能是由于 TRPO 从 HNO_3 体系中萃取 Tc(VII) 时, 同时还要萃取 HNO_3 , 当 NaNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 等的浓度逐渐上升时, 它们对硝酸的盐析作用和同离子效应逐渐增强, 促进了硝酸的萃取, 导致 Tc(VII) 的分配比降低。但 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 对 Tc(VII) 的分配比的影响情况则不同, 依据图 5、图 6 并与相应条件下 TBP 萃取 Tc(VII) 的情况^[6-10]进行类比, 可以

推测: 当 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 的浓度较低时, Tc(VII) 分别与 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 存在共萃效应, 可能的萃取反应式如下:



水相中 $UO_2(NO_3)_2$ 、 $Zr(NO_3)_4$ 浓度的增加有利于上面两个萃取平衡向右移动, 其结果使 Tc(VII) 的分配比上升。

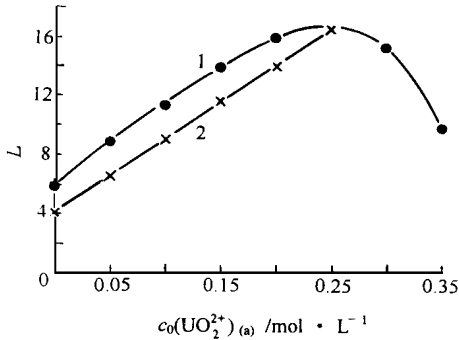


图 5 30 时铀浓度对 Tc(VII) 分配比的影响

Fig 5 Effect of the concentration of UO_2^{2+} on the distribution ratio of Tc(VII) at 30

1— $c_0(HNO_3)_{(aq)} = 2 \text{ mol/L}$,
2— $c_0(HNO_3)_{(aq)} = 2 \text{ mol/L}$, $c_0(UO_2(NO_3)_2)$
+ $c_0(Sr(NO_3)_2) = 0.25 \text{ mol/L}$

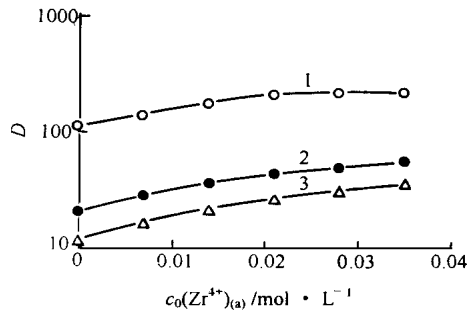


图 6 锆浓度对 Tc(VII) 分配比的影响

Fig 6 Effect of the concentration of Zr^{4+} on the distribution ratio of Tc(VII)

1— $c_0(HNO_3)_{(aq)} = 1 \text{ mol/L}$, 45 °C,
2— $c_0(HNO_3)_{(aq)} = 2 \text{ mol/L}$, 25 °C,
3— $c_0(HNO_3)_{(aq)} = 2 \text{ mol/L}$, 45 °C

3 结 论

在去离子水或 0.01、0.1 mol/L HNO_3 体系中, TRPO 萃取 Tc(VII) 的配合物形式为 $MTcO_4 \cdot 2TRPO$ (M^+ 代表 H^+ 或 HN_4^+); TRPO 萃取 Tc(VII) 的反应为放热反应 (ΔH 约为 -62.9 kJ/mol), 较低温度有利于 Tc(VII) 的萃取。当平衡水相酸度 < 0.35 mol/L 时, Tc(VII) 的分配比随着酸度的上升而上升, 当平衡水相酸度 > 0.35 mol/L 时, Tc(VII) 的分配比随着酸度的上升而下降。在 HNO_3 体系中, Tc(VII) 分别与 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 存在共萃效应。

参 考 文 献

- 1 郑华铃, 焦荣洲, 周顺利, 等. 三烷基(混合)氧膦(TRPO)提取铀系元素工艺流程的研究. 核科学与工程, 1985, 5(2): 147
- 2 Preutt DJ. The Solvent Extraction Behavior of Technetium (Part I). Radichim Acta, 1981, 28: 153
- 3 梁俊福, 张伟, 焦荣洲, 等. 三烷基(混合)氧膦的结构分析及其对铀、钷的萃取. 核化学与放射化学, 1982, 4(3): 129
- 4 Boyd GE, Larson QV. Solvent Extraction of Heptavalent Technetium. J Phys Chem, 1960, 64: 988
- 5 Preutt DJ. The Solvent Extraction Behavior of Technetium (Part II). Radichim Acta, 1981, 29: 107

- 6 Preutt DJ. The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium by Tributyl Phosphate Sep Sci Technol, 1981, 6(9): 1157
- 7 Lieser KH, Krüger A, Singh RN. Extraction of Tc(VII) by Tri-*n*-butyl Phosphate Radiochim Acta, 1981, 28: 97
- 8 Kanellakopoulos B, König CP. On the Extraction Behavior of Technetium With Respect to the Purex Process Radiochim Acta, 1983, 33: 169
- 9 Garraway J, Wilson PD. Coextraction of Pertechnetate and Zirconium by Tri-*n*-butyl Phosphate J Less-Common Met, 1985, 10: 183
- 10 Kolarik Z, Dressler P. Extraction and Coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV, VI), Pa(V) and Nb(V) With Tributyl Phosphate From Nitric Acid Solutions Solvent Extr Ion Exch, 1989, 7(4): 625

STUDY ON THE SOLVENT EXTRACTION OF Tc(VII) WITH TRI-*n*-BUTYL PHOSPHINE OXIDE

Feng Xiaogui Liang Junfu Song Chongli Jiao Rongzhou

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

ABSTRACT

The extraction behavior of Tc(VII) by TRPO-kerosene from nitric acid solution is studied. The extraction reaction is $H^+ + TcO_4^- + 2TRPO \rightleftharpoons HTcO_4 \cdot 2TRPO$. The possible reaction mechanism is discussed, and the ΔG , ΔH , ΔS and the apparent equilibrium constant for the extraction reaction are given. The effects of HNO_3 , $UO_2(NO_3)_2$ and $Zr(NO_3)_4$ concentrations on the extraction of Tc(VII) are studied respectively. It is found that the distribution ratio of Tc(VII) increased with the increase of the acidity until a maximum is reached at 0.35 mol/L HNO_3 , then the distribution ratio of Tc(VII) decreased with the increase of the acidity. The extraction of Tc(VII) is slightly enhanced in the presence of UO_2^{2+} or Zr^{4+} , and the coextraction of Tc(VII) with UO_2^{2+} and Zr^{4+} is found.

Key words TRPO Extraction Tc(VII)