

二(2-乙基己基)单(或二)硫代磷(膦)酸 对示踪量镅和稀土元素的萃取*

许启初 张利兴 杨裕生

(西北核技术研究所, 西安 710024)

研究了二(2-乙基己基)二硫代磷酸(DEHDTP)、二(2-乙基己基)单硫代磷酸(DEHMT P)和二(2-乙基己基)单硫代膦酸(DEHM TP)对 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 的萃取, 给出了 $\lg D$ 对 pH 和 $\lg c(\text{HA})$ 的关系图。通过比较半萃取 pH 值和分离系数, 表明 3 种萃取剂对 4 种离子的萃取能力依次为: DEHMT P \triangleright DEHM TP \triangleright DEHDTP, 但只有 DEHDTP 优先萃取 Am^{3+} 。对镅萃取选择性的顺序为: DEHDTP \triangleright DEHMT P \triangleright DEHM TP。此结果再次说明, Am^{3+} 是比 Ln^{3+} “软”一些硬酸。

关键词 萃取 镅 稀土离子 硫代磷(膦)酸

中图分类号 O 615. 11

镅系和铈系元素的分离研究在核燃料化学、放射性废液处理及放射化学分析等领域中占有重要地位。目前最有效的分离方法依然是溶剂萃取和离子交换法。

镅系和铈系元素的离子半径相近, 绝大部分离子稳定在三价氧化态且均为硬酸, 这三个特点使这两系离子之间的分离极为困难, 但 Am^{3+} 与 Ln^{3+} 又存在着细微的差别。Choppin^[1]认为铈系元素 5f 与 6d 轨道的能量差不如镅系元素中 4f 与 5d 轨道的能量差大, 这导致了 5f 轨道对环境条件较为敏感。Nash^[2]认为铈系元素中 5f, 6d, 7s, 7p 轨道存在相似的空间延伸, 从而加大了与合适配位轨道重叠的可能性, 这一特性已为其氯化物的电子自旋共振(ESR)研究所证实, 而镅系元素却观察不到这种现象, 所以铈系元素参与成键时 5f 轨道共价趋势明显。文献[3]认为 Am^{3+} 是比 Ln^{3+} “软”一些硬酸。

国内外科学家采用一些含 N、S 软配位原子的萃取剂进行了分离 Am^{3+} 与 Ln^{3+} 的研究。其中二烷基硫代磷(膦)酸类, 所含的烷基互不相同且试剂纯度不高^[4], 因而难以确定在烷基结构相同的情况下, 二硫代磷酸和单硫代磷酸以及硫代磷酸和硫代膦酸的分离性能有何不同。本工作用烷基结构均为 2-乙基己基的 3 种含硫配位原子的硫代磷(膦)酸萃取剂, 萃取 Am^{3+} 和 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 3 种稀土离子, 以比较二硫代磷酸和单硫代磷酸以及硫代磷酸和硫代膦酸的分离性能。

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1997-02-24 收到修改稿日期: 1997-10-28

许启初: 男, 29 岁, 硕士, 助理研究员

1 实验部分

1.1 试剂

萃取剂均为辽宁大学化学系合成, 表 1 列出了萃取剂二(2-乙基己基)二硫代磷酸(DEHDTP)、二(2-乙基己基)单硫代磷酸(DEHMT P)和二(2-乙基己基)单硫代膦酸(DEHMTPI)的分析结果, 其中密度、折光率、纯度等数据均为辽宁大学化学系提供, 本所采用气相色谱与质谱联用的方法分析所含杂质, 杂质来源于合成过程中所用原料及有机溶剂。根据其含量和化学性质判断, 此等杂质不影响萃取结果, 故萃取剂未作进一步纯化。 ^{147}Nd , ^{170}Tm , $^{152, 154}\text{Eu}$ 由光谱纯稳定氧化物在中国原子能科学研究院重水反应堆中照射而得; ^{241}Am 为英国 Amersham Radiochemical Center 产品; 高氯酸钠为分析纯并经两次重结晶; 其它试剂均为分析纯。

表 1 萃取剂分析结果

Table 1 The analyzed results of three extractants

HA	M	m_D^{20}	$d/\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	$w(\text{HA})/\%$	主要杂质
DEHDTP	354.5	1.4709	0.9802	99	2-乙基己醇, 庚烷
DEHMT P	388.1	1.4563	0.9770	99	2-乙基己醇, 辛烷
DEHMTPI	306.1			99	2-乙基己醇, 庚烷

1.2 仪器

Beckman $\Phi 72\text{pH}$ 计, Beckman Instruments Inc 产品; NaI(Tl) 阱式晶体探头, 北京核仪器厂; GWL HPGc 阱式探头, Canberra Corp; LD4-2A 型离心机, 北京医用离心机厂; 恒温振荡箱, 本所自制。

1.3 实验方法

配制 0.1 mol/L NaClO_4 溶液, 然后滴加放射性指示剂作为水相(离子强度 $I = 0.1 \text{ mol/kg}$), 以二甲苯为稀释剂配制一定浓度的萃取剂溶液为有机相。萃取时, 取 2 mL 有机相和 4 mL 水相于 25 mL 容量瓶中, 在 (25 ± 1) 的恒温振荡箱内振荡 30 min , 然后离心分离并分别吸出水相和有机相, 测水相 pH 值。取 2 mL 水相和 1 mL 有机相及 1 mL 二甲苯于 γ 测量管中, 测量其 γ 放射性计数。在本工作中凡是萃取单一核素的, 均在 NaI(Tl) 探头上测量, 凡是多核素同时萃取的, 均在 HPGc 探头上测量。

2 结果和讨论

2.1 DEHMT P 萃取 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+}

用 0.1 mol/L DEHMT P-二甲苯溶液萃取示踪量 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 。lgD 随 pH 的变化示于图 1。水相平衡 pH 值为 2.97 时, lgD 随 $\lg c(\text{HA})$ 的变化示于图 2。由图 1、2 可见, DEHMT P 对 Am^{3+} 的萃取能力不及其它 3 种稀土离子。由此可以推测, 此硫代磷酸根中起主要配位作用的仍是氧原子。在稀土元素之间, 未观察到有规律的萃取。

2.2 DEHMTPI 萃取 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+}

用 0.1 mol/L DEHMTPI-二甲苯溶液萃取示踪量 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 。lgD 随 pH

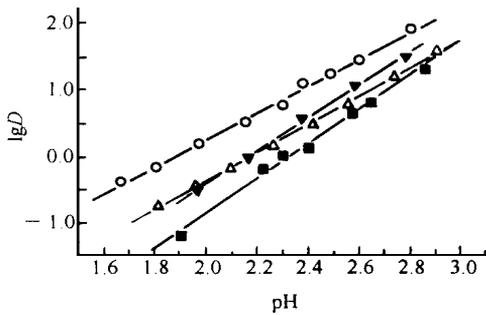


图 1 lgD 随 pH 的变化

Fig 1 Variation of lgD with pH

有机相: 0.1 mol/L DEHMTPI-二甲苯, $I = 0.1$ mol/kg;
 —Nd, ▼—Tm, —Eu, —Am

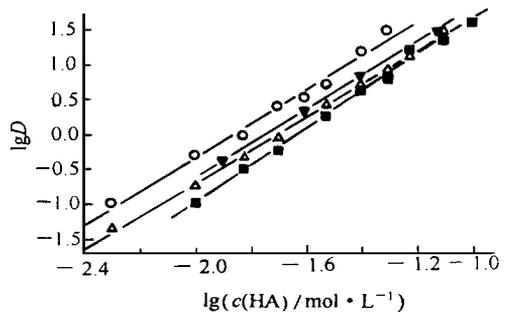


图 2 lgD 随 $lgc(HA)$ 的变化

Fig 2 Variation of lgD with $lgc(HA)$

有机相: DEHMTPI-二甲苯, $I = 0.1$ mol/kg, $pH = 2.97$;
 —Nd, ▼—Tm, —Eu, —Am

的变化示于图 3。Am³⁺ 和 Eu³⁺ 的水相平衡 pH 为 1.74, Tm³⁺ 的水相平衡 pH 为 0.21 时, lgD 随 $lgc(HA)$ 的变化示于图 4。从图 3、4 可见, DEHMTPI 对 Tm³⁺ 有很强的萃取能力, 但在 pH 大于 1.6 时迅速下降; 对 Am³⁺ 的萃取率接近或略低于 Eu³⁺ 和 Nd³⁺。在 DEHMTPI 浓度 0.1 mol/L, pH 为 1.0 时, 分离系数 $\beta(Tm/Am)$ 为 120, DEHMTPI 对稀土元素的萃取随着 pH 的增加而增加的现象能否用于重稀土元素的分离还有待进一步研究。

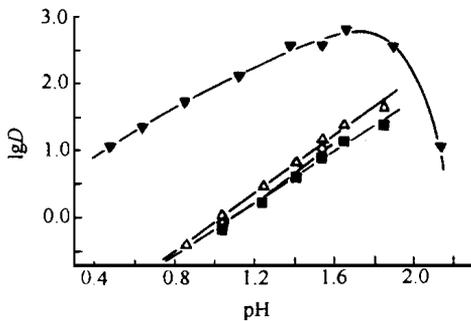


图 3 lgD 随 pH 的变化

Fig 3 Variation of lgD with pH

有机相: 0.1 mol/L DEHMTPI-二甲苯,
 $I = 0.1$ mol/kg;
 —Nd, ▼—Tm, —Eu, —Am

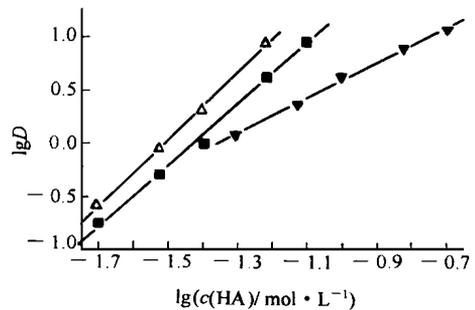


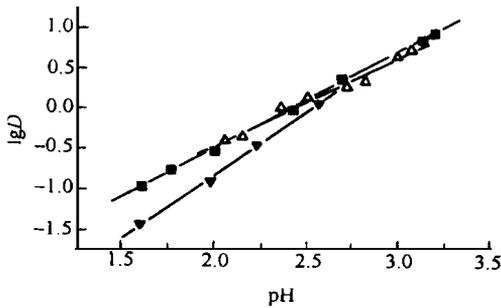
图 4 lgD 随 $lgc(HA)$ 的变化

Fig 4 Variation of lgD with $lgc(HA)$

有机相: DEHMTPI-二甲苯, $I = 0.1$ mol/kg, $pH = 1.74$ (Tm³⁺ 的 $pH = 0.21$);
 ▼—Tm, —Eu, —Am

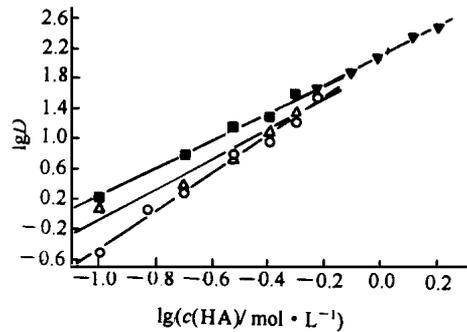
2.3 DEHDTPI 萃取 Am³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺、Tm³⁺

0.1 mol/L 的 DEHDTPI-二甲苯溶液萃取示踪量 Am³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺、Tm³⁺ 时, lgD 随 pH 的变化示于图 5。水相平衡 pH 值为 2.24 时, lgD 随 $lgc(HA)$ 的变化示于图 6。由图 6 可见, 随萃取剂浓度降低, 体系对 Am³⁺ 的选择性有所提高; 与 DEHMTPI 和 DEHMTPI 相比, DEHDTPI 对 Am³⁺ 的选择性也较明显。但是, 所有的分离因数均不大。

图 5 $\lg D$ 随 pH 的变化Fig 5 Variation of $\lg D$ with pH

有机相: 0.1 mol/L DEHDTP-二甲苯, $I = 0.1$ mol/kg;

▼——Tm, ———Eu, ———Am

图 6 $\lg D$ 随 $\lg c(\text{HA})$ 的变化Fig 6 Variation of $\lg D$ with $\lg c(\text{HA})$

有机相: DEHDTP-二甲苯, $I = 0.1$ mol/kg, pH = 2.24;

—Nd, ▼——Tm, ———Eu, ———Am

2.4 三种萃取剂的比较

(1) 将 3 种萃取剂对 4 种核素的 $\lg D - \lg c(\text{HA})$ 及 $\lg D - \text{pH}$ 的直线斜率(a)列入表 2。由表 2 可知, $\lg D$ 对 pH 和 $\lg c(\text{HA})$ 的斜率都低于 3, 并且大多数与 3 偏离较远, 文献[4]报道用 DEHDTP 萃取 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 时, $\lg D$ 对 pH 的响应斜率也低于 2。这可能是由于在萃取剂浓度较低时, 存在多种不同萃取机理的缘故。

表 2 $\lg D - \lg c(\text{HA})$ 和 $\lg D - \text{pH}$ 的直线斜率Table 2 The slopes of $\lg D - \lg c(\text{HA})$ and $\lg D - \text{pH}$

HA	a							
	pH				$c(\text{HA})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
	Am	Nd	Eu	Tm	Am	Nd	Eu	Tm
DEHDTP	1.2	—	1.1	1.5	1.9	2.5	2.6	2.0
DEHMTp	2.5	2.0	2.1	2.4	1.7	1.6	1.5	1.6
DEHMTPI	1.9	2.1	2.1	1.5	2.9	—	3.1	1.7

(2) 3 种萃取剂对 4 种核素的半萃取 pH 值和最大分离系数分别列入表 3、4。表 3 数据 DEHDTP、DEHMTp 和 DEHMTPI 分别来自图 5、1 和 3, 表 4 中 DEHDTP、DEHMTp 和 DEHMTPI 的数据分别来自图 6、1、3。由表 3 和表 4 可以看出: 3 种萃取剂对 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 的萃取能力顺序为: DEHMTPI > DEHMTp > DEHDTP。两种单硫代磷(膦)酸的萃取能力高于二硫代磷酸的原因可能是前二者分子中含一个“硬”的氧配位原子, 对于均属硬酸范畴的这 4 种离子的萃取能力当然要比两个配位原子都是硫的 DEHDTP 要强。文献[5]报道, 对稀土离子有 $\text{R}_2\text{POOH} > (\text{RO})_2\text{POOH} > (\text{RO})_2\text{POSH} > (\text{RO})_2\text{PSSH}$ 的萃取顺序。我们的实验结果与此基本一致。

表 3 0.1 mol/L HA 半萃取 pH 值
Table 3 The $pH_{1/2}$ values with 0.1 mol/L HA

HA	$pH_{1/2}$			
	Am	Nd	Eu	Tm
DEHDTP	2.41	—	2.43	2.57
DEHMTp	2.35	1.90	2.20	2.19
DEHMTPI	1.11	1.12	1.04	< 0.2

表 4 3 种萃取剂萃取镅与稀土元素的分离系数
Table 4 The separation coefficients of Am^{3+} and Ln^{3+} by three extractants

HA	β			平衡条件	
	Am/Nd	Am/Eu	Am/Tm	pH	$c(HA)/mol \cdot L^{-1}$
DEHDTP	5.3	1.5	1.3	2.24	0.1
DEHMTp	0.065	0.27	0.34	1.80	0.1
DEHMTPI	1.1	0.77	0.0082	1.00	0.1

含两个硫原子的 DEHDTP 对 Am^{3+} 优先萃取, 即 $\beta(Am/Ln)$ 均大于 1, 再次说明 Am^{3+} 是比 Ln^{3+} 软一些的硬酸。至于 DEHMTp 对 Am^{3+} 的选择性不如 DEHMTPI, 则可以解释为前者的烷氧基相对后者的烷基而言有较强的吸电子能力, 降低了 DEHMTp 中 S 原子的电子云密度, 减弱了其 S 原子与 Am^{3+} 形成共价键的能力。此现象类似于 HTBMP 和 HBMP 两者 S 原子电子云密度的关系^[6]。由上述 3 种萃取剂的比较可以推测, 更好地分离 Am^{3+} 、 Ln^{3+} 的萃取剂似应在二烷基二硫代膦酸类中寻找。

3 结 论

烷基相同的 3 种萃取剂对三价镅和稀土离子的萃取能力有如下顺序: DEHMTPI > DEHMTp > DEHDTP, 但对 Am^{3+} 的选择性的顺序为: DEHDTP > DEHMTPI > DEHMTp。二硫代磷酸的萃取能力最弱, 而又优先萃取 Am^{3+} , 表明三价镅相对于稀土离子是较“软”一些的硬酸。

参 考 文 献

- Choppin GR. Comparison of the Solution Chemistry of the Actinides and Lanthanides J Lesscommon Metals, 1983, 93: 323- 330
- Nash KL. A Review of the Basic Chemistry and Recent Developments in Trivalent f-Elements Separations Solvent Extr Ion Exch. 1993, 11(4): 729- 768
- 杨裕生. 超铀元素分离方法的进展及化学基础. 第三次全国核化学与放射化学学术讨论会论文摘要集. 上海. 1990.B7
- Yongjun Zhu, Rongzhou Jiao. The Extraction of Americium and Light Lanthanides by HDEHDTP and Cyanex302 Radiochim Acta, 1995, 69: 191- 193
- Shoji Motomizu, Henry Freiser. Extraction of Trivalent Lanthanides With Acidic Organophosphorus Compounds, DOE-ER-04073-15
- Smith BF, Jarrinen GD, Jones MM, et al. The Synthesis and Lanthanide Complexation of “Soft” Donor

Ligands: Comparison Between 4-Benzoyl-2, 4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione (HBM PPT) and 4-Thiobenzoyl-2, 4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione (HTBM PPT) With Tri-*n*-Octylphosphine Oxide (TOPO) Synergist for Am (III) and Eu (III) Extraction Solvent Extr In Exch, 1989, 7(5): 749- 765

EXTRACTION OF TRACE Am (III) AND Ln (III) WITH DI(2-ETHYLHEXYL)MONO(DI) THIOPHOSPHORIC (PHOSPHINIC) ACID

Xu Q ichu Zhang L ixing Yang Yusheng

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

ABSTRACT

The extractants, such as di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (DEHDTP), di(2-ethylhexyl) monothiophosphoric acid (DEHMTPI) or di(2-ethylhexyl) monothiophosphinic acid (DEHMTPI) containing softer donor S atom in xylene solution, are used for the extraction of Am³⁺ and Ln³⁺. The order of the extractibility of Am³⁺ and lanthanide metal ions by these extractants is DEHMTPI > DEHMTPI > DEHDTP. The order of extraction selectivity of Am³⁺ is DEHDTP > DEHMTPI > DEHMTPI. The results show that Am³⁺ is "softer" harder acid than Ln³⁺.

Key words Extraction Americium Lanthanides Thiophosphoric (phosphinic) acid