

# 国产烷基硫代磷酸的组成 及其对 $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 的萃取\*

焦荣洲 朱永贻

(清华大学核能设计研究院, 北京 102201)

王芹珠

(清华大学化学系, 北京 100084)

用红外光谱法、核磁共振波谱法、质谱法测定了两种国产二烷基硫代磷酸的组成;测定了二烷基二硫代磷酸在有、无常量 Nd+Pr 存在时萃取示踪量  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的分配比。实验结果表明,当存在常量轻镧系元素时,适当皂化的二烷基二硫代磷酸对  $\text{Am}^{3+}$  有一定的萃取选择性。磷酸三丁酯的加入对萃取剂选择性影响很小。

**关键词** 二烷基硫代磷酸  $\text{Am}^{3+}$   $\text{Eu}^{3+}$  萃取

从裂变产物镧系元素中分离镅是核废料分离嬗变过程的重要步骤。Musikas<sup>[1]</sup>和 Pattee<sup>[2]</sup>研究了含有 S 配位体的二(2-乙基己基)二硫代磷酸(HDEHDTP)对示踪量<sup>241</sup>Am 和<sup>152,154</sup>Eu 的萃取,发现加入适当比例的磷酸三丁酯(TBP),该萃取剂优先萃取镅,分离因子可达~35。本工作旨在分析2种国产二烷基硫代磷酸的组成,测定二烷基二硫代磷酸含量高的一种对<sup>241</sup>Am 和<sup>152,154</sup>Eu的萃取行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

二烷基硫代磷酸,中国科学院上海有机化学研究所产品(以下简称产品1)和北京红星化工厂产品(以下简称产品2),烷基为2-乙基己基。稀释剂,240#煤油,锦州化工厂产品,蒸馏收集180—220℃馏分。Nd+Pr 氧化物,纯度99.9%,上海跃龙化工厂产品,把稍过量的 Nd+Pr 氧化物溶于硝酸,过滤得到接近中性的 Nd+Pr 硝酸盐溶液。其他试剂均为分析纯。

放射性示踪剂:<sup>241</sup>Am,中国原子能科学研究院提供,为  $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$  的稀硝酸溶液,用TRPO萃取法去除其子体<sup>237</sup>Np。<sup>152,154</sup>Eu,在清华大学核能设计研究院游泳池式反应堆中照射光谱纯

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期:1995-02-18 收到修改稿日期:1995-10-25

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,用硝酸溶解。

### 1.2 硫代烷基磷酸的组成分析

红外光谱用 Nicolet Zeta 160-5DX 红外谱仪测定。<sup>31</sup>P 和<sup>1</sup>H 核磁共振谱用 Brucker Ac-200P 分析仪测定,质谱用 KYZP-5质谱仪(北京科学仪器厂)测定。

### 1.3 实验方法

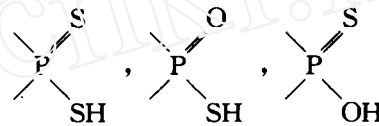
萃取实验在带电磁搅拌的玻璃塞试管中进行。萃取温度为25±0.5℃,等体积的有机相和水相搅拌接触30 min(萃取平衡可在小于10 min 时达到),平衡后离心分相,测定水相 pH 值。取各相样品进行分析。用 EKCO N700 NaI(Tl)γ 计数器测量<sup>241</sup>Am 和<sup>152,154</sup>Eu,按有机相和水相中<sup>241</sup>Am 和<sup>152,154</sup>Eu 的放射性浓度计算分配比。用六次甲基四胺作缓冲剂(pH=5.7),二甲酚橙作指示剂,用 EDTA 络合滴定法测定水相中 Nd+Pr 的浓度。用1 mol/l HNO<sub>3</sub>反萃取有机相后,用上述方法测定有机相中 Nd+Pr 的浓度。按有机相和水相中 Nd+Pr 浓度比计算分配比。

## 2 结果与讨论

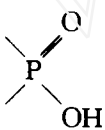
### 2.1 萃取剂的成分分析

产品1、2的红外谱图、<sup>31</sup>P 核磁谱积分图、质谱图和<sup>1</sup>H 核磁谱图分别示于图1-4。把图1与文献[3]中给出的二烷基二硫代磷酸(HDEHDTP)、二烷基一硫代磷酸(HDEHTP)和二烷基磷酸(HDEHP)的红外谱比较可知,产品1、2除了含有

基团外,

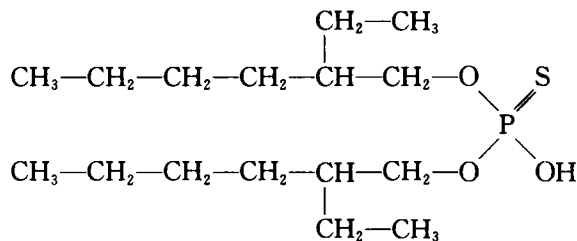


产品2还含有

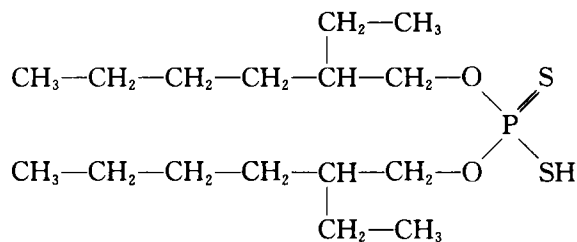


基团。从<sup>31</sup>P 核磁谱积分图(图2)可见,产品1有2个峰,产品2有4个峰,表明它们是2或4种磷化合物的混合物,从质谱图(图3)可见,分子量主要是338和354。由<sup>1</sup>H 核磁谱图(图4)可知,该化合物有—CH<sub>2</sub>O—,CH<sub>3</sub>—,—SH,—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—,—CH—CH<sub>2</sub>— 基团。由此可以推断这两种产品中主要化合物的结构为:

(1)  $M=338$ ,二烷基一硫代磷酸(HDEHTP)



(2)  $M=354$ ,二烷基二硫代磷酸(HDEHDTP)



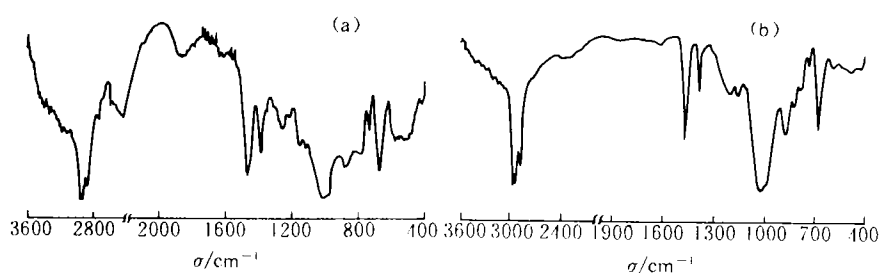


图1 国产二烷基硫代磷酸的红外谱图

(a)——产品1,(b)——产品2

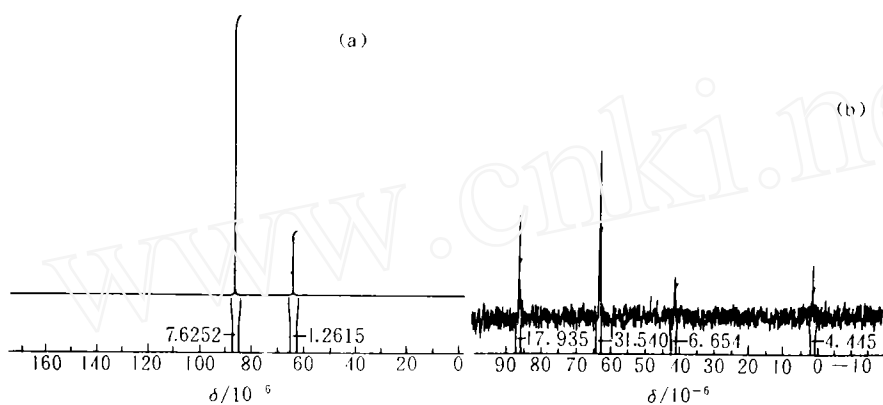


图2 国产二烷基硫代磷酸的 $^{31}\text{P}$ 核磁谱积分图

(a)——产品1,(b)——产品2

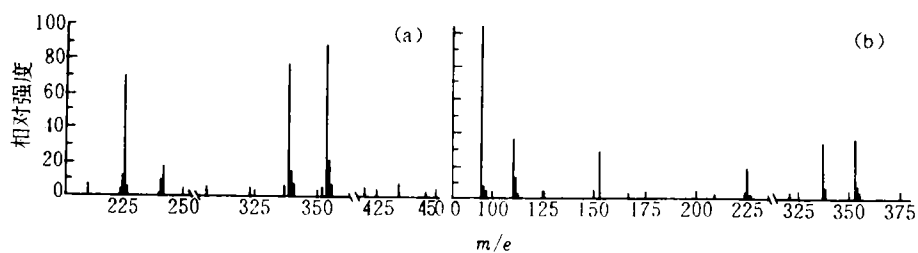
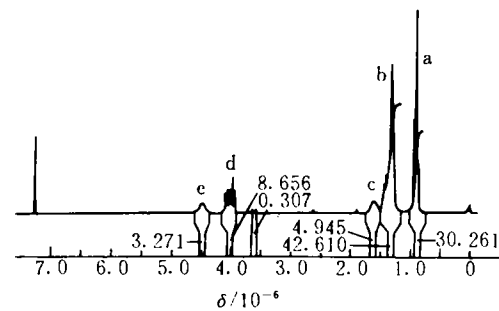
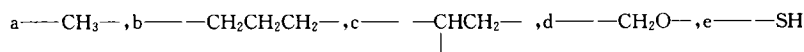


图3 国产二烷基硫代磷酸的质谱图

(a)——产品1,(b)——产品2

图4 国产二烷基硫代磷酸(产品2)的<sup>1</sup>H核磁谱图

由<sup>31</sup>P核磁谱积分图(图2)算出这两种产品中主要化合物含量列入表1。根据文献[3], HDEHDTP在不稀释和无水存在的情况下基本稳定,但仍缓慢分解成HDEHTP和H<sub>2</sub>S,在有水或环境湿度较大时加速分解。二种产品均有H<sub>2</sub>S臭味,表明已有一定程度分解,产品2因存放时间较长等原因,二烷基二硫代磷酸成分已很低。下面报道产品1的萃取实验结果。

表1 国产二烷基硫代磷酸组成

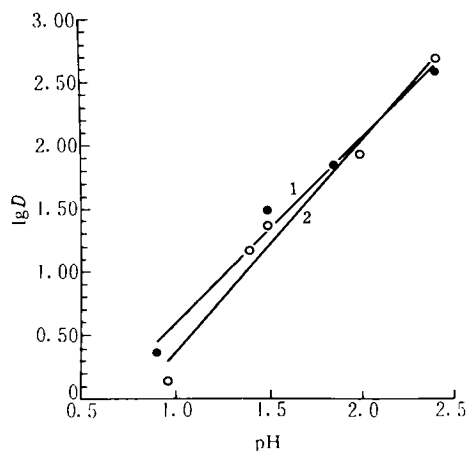
%

产品	w <sub>HDEHDTP</sub>	w <sub>HDEHTP</sub>	w <sub>其他</sub>
1	85.7	14.3	~0
2	29.6	52.1	18.3

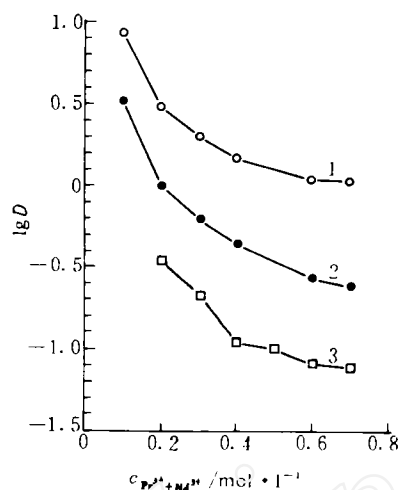
## 2.2 HDEHDTP(产品1)对Am<sup>3+</sup>和Eu<sup>3+</sup>的萃取

**2.2.1 pH对HDEHDTP萃取Am<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>的影响** <sup>241</sup>Am和<sup>152,154</sup>Eu在0.86 mol/l HDEHDTP-煤油和1 mol/l NaNO<sub>3</sub>之间的分配比随pH的变化示于图5。从图5可以看出,当pH < 2时, D<sub>Eu</sub>高于D<sub>Am</sub>。而当pH > 2时, D<sub>Eu</sub>略低于D<sub>Am</sub>。lgD-pH直线斜率对Am来说是1.7,对Eu来说是1.5。在实验的pH范围内,示踪量Am和Eu的分离因数(β<sub>Am/Eu</sub> = D<sub>Am</sub>/D<sub>Eu</sub>)不大。从趋势上看,提高pH,Am和Eu的分离因数会增大,但那时二者的分配比都将达到很高的值,对分离没有实际意义。

**2.2.2 Nd+Pr浓度对HDEHDTP萃取Am<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>的影响** <sup>241</sup>Am、<sup>152,154</sup>Eu和常量Nd+Pr在皂化的0.86 mol/l HDEHDTP-煤油和(Nd+Pr)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液间的分配与常量(Nd+Pr)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>浓度的关系示于图6。当有常量镧系元素存在时,酸性磷类萃取剂需用浓NaOH或浓NH<sub>4</sub>OH皂化到一定程度,否则会因常量镧系元素离子被萃取时有H<sup>+</sup>进入水相导致pH降低而不能继续萃取。由此可见,当有常量Nd+Pr硝酸盐存在时,皂化的HDEHDTP优先萃取<sup>241</sup>Am,随着Nd+Pr浓度的增高,<sup>241</sup>Am、<sup>152,154</sup>Eu和Nd+Pr的分配比都下降,但分离因数基本保持不变。β<sub>Am/Eu</sub>在2.5—4.5之间,β<sub>Am/Nd+Pr</sub>在8.8—14之间。因此,在合适条件下,HDEHDTP可从轻镧系元素中优先萃取镭。

图5  $\lg D_{M^{3+}}$  与水溶液 pH 值的关系

萃取剂:  $\text{CHDEHDTP} = 0.86 \text{ mol/l}$ ; 水相:  $1 \text{ mol/l NaNO}_3$ ;  
示踪量的  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$ ; 相比(o/a): 1/1;  
温度:  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 1— $\text{Eu}^{3+}$ , 2— $\text{Am}^{3+}$

图6 水溶液中常量  $\text{P}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  浓度对  $D_{\text{Am}^{3+}}$  和  $D_{\text{Eu}^{3+}}$  的影响

萃取剂:  $\text{CHDEHDTP} = 0.86 \text{ mol/l}$ ; 皂化度 16%;  
 $\text{pH} = 2.3-2.7$ ; 相比(o/a): 1/1; 温度:  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
1— $\text{Am}^{3+}$ , 2— $\text{Eu}^{3+}$ , 3— $\text{Pr}^{3+} + \text{Nd}^{3+}$

**2.2.3 TBP 对 HDEHDTP 萃取  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的影响** 采用与文献[3]相近的条件, 试验了 TBP 对萃取的影响, 结果列入表4。从表4看出, 二者实验条件相近, 但  $\beta_{\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}}$  相差甚远。在无 TBP 存在、平衡水溶液 pH 值为 1.4 (图5) 时,  $D_{\text{Am}} = 14.8$ ,  $D_{\text{Eu}} = 30.6$ ,  $\beta_{\text{Am}/\text{Eu}} < 1$ 。在国产二烷基硫代磷酸(产品1)中加入 TBP 后, 使得  $D_{\text{Am}} > D_{\text{Eu}}$ ,  $\beta_{\text{Am}/\text{Eu}} = 1.4$ ,  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的分离只有很小的改善, 得不到文献[1、3]的结果。

表4 TBP 对 HDEHDTP 萃取  $^{241}\text{Am}$  和  $^{152,154}\text{Eu}$  的影响

	$I_{\text{HNO}_3} + I_{\text{NaNO}_3} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	$\text{CHDEHDTP} / \text{CTBP}$	$\beta_{\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}}$
本文	1	1.4	0.60/0.33	1.4
文献[3]	1	1.3	0.60/0.40	~35

## 参 考 文 献

- 1 Musikas C. Actinide-lanthanide Group Separation Using Sulfur and Nitrogen Donor Extractants. In: Choppin GR, Navratil JD, Schulz WW, eds. Actinide-lanthanide Separation. Singapore: World Scientific Publishing, 1984.
- 2 Pattee D, Musikas C. Extraction des Lanthanides et Actinides Trivalents par L'acide Di-2-ethylhexyl dithio-phosphorique Structure des Complexes Organiques. J Less-common Met, 1986, 122: 295—302.
- 3 Pattee D. Les Acides Dialkyldithiophosphoriques-proprietes and Extraction des Ions 4f et 5f. Rapport CEA-R-5411, France; 1989. 33—58 and 71—112.

# THE COMPOSITION AND EXTRACTION BEHAVIOR TOWARD AMERICIUM AND EUROPIUM OF HOME MADE DIALKYLTHIOPHOSPHORIC ACID

Jiao Rongzhou Zhu Yongjun

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

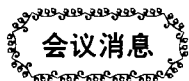
Wang Qinzhu

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

## ABSTRACT

The composition of two home-made dialkylthiophosphoric acids is analyzed by means of IR, NMR and MS. The distribution ratios of trace amount  $\text{Am}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  are measured in the absence and presence of macro amount  $\text{Nd}^{3+}$  under different conditions. Property saponified dialkyldithiophosphoric acid shows some selectivity toward  $\text{Am}^{3+}$  in the presence of macro amount light lanthanides. The addition of TBP has small effect on the selectivity of the extractant.

**Key Words** Dialkylthiophosphoric acid  $\text{Am}^{3+}$   $\text{Eu}^{3+}$  Extraction



## NECS '96 会议在宜昌召开

中国核学会核化工分会换届暨'96学术交流年会于1996.10.6—10.14在湖北宜昌召开,核化学放射化学分会铀系元素和核燃料循环专业委员会学术交流会与本次会议一并召开。23个单位、124名代表参加。核化工分会第三届委员会主任、核化学放射化学分会铀系元素和核燃料循环专业委员会主任何建玉研究员主持大会并致开幕词;第三届委员会秘书长章泽甫研究员作了第三届委员会的工作总结报告,中国核学会孙建华同志宣读了中国核学会的贺信,并代表中国核学会宣布了核化工分会第四届委员会组成和领导机构名单。

会议收到论文及报告121篇,其中111篇收入 NCES'96《全国核化学化工学术交流会论文摘要集》,有关核燃料后处理与铀系元素化学方面的论文41篇,核废物处理和处置40篇,核燃料转化9篇以及有关的分析和分离技术21篇。会议安排大会报告2篇,分会报告2篇,分会场报告90篇。在学术交流过程中报告者准备充分,参会者讨论热烈,学术气氛十分浓厚,达到了学术交流的预期效果。

会议期间召开了参会的全体委员会,充分讨论了第四届委员会会后工作方向和近期工作要点。各专业委员会也分别召开了全体委员会议,并按排了1997年的学术交流和专题研讨活动。

中国核学会核化工分会秘书长章泽甫供稿