

文章编号:0253-9950(2006)03-0178-05

二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸 从不同水相介质中萃取示踪量的镅和铕

彭燕斌,陈 靖

清华大学核能与新能源技术设计研究院,北京 102201

摘要:研究了二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTMPDTP)/正十二烷对不同水相介质中示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取性能。结果表明,在水相介质为 LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 的体系中,3种阳离子 Li^+ , Na^+ , K^+ 对萃取没有显著影响;在水相介质为 NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_4 , NaCl , NaBr 的体系中,不同阴离子对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取有一定影响。在水相介质为 LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , NaBr 的体系中,分离因数均达到 10^3 以上,对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 有良好的分离效果;而在 Na_2SO_4 和 NaClO_4 体系中,分离因数只有 50 和 500 左右,分离效果相对较差。

关键词: 镅; 铕; 萃取; HBTMPDTP; 分离因数

中图分类号: O614.354 **文献标识码:** A

Extraction of Am^{3+} and Eu^{3+} From Different Aqueous Media by Bis(2,4,4-Trimethyl) Dithio Phosphinic Acid

PENG Yan-bin, CHEN Jing

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

Abstract: The extraction of tracer amount of Am^{3+} and Eu^{3+} from different aqueous media by bis(2,4,4-trimethyl) dithio phosphinic acid(HBTMPDTP)/*n*-dodecane was studied. The results show that in the solutions of LiNO_3 , NaNO_3 or KNO_3 , the different cations show no remarkable effect on the extraction of Am^{3+} and Eu^{3+} ; in the aqueous solutions containing NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_4 , NaCl or NaBr , the different anions affect the extraction of Am^{3+} from Eu^{3+} and their separation to some extent. In the solutions of LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaCl or NaBr , HBTMPDTP has a good ability to separate Am^{3+} from Eu^{3+} with a separation factor that is more than 10^3 . Lower separation factor of about 50 and 500 are obtained in Na_2SO_4 and NaClO_4 aqueous solutions, respectively.

Key words: Am; Eu; extraction; HBTMPDTP; separation factor

近几年来,在三价镅与三价镧系元素的分离
研究中,一些含 S、含 N 配位原子的萃取剂颇受关

注,如含 S 萃取剂 4-苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-
3H-吡唑硫酮-3 (HBMPPT)、二(2-乙基己基)-

(或二)硫代膦酸,含 N 萃取剂 8-羟基喹啉衍生物等,因为这些萃取剂能够从镧系元素中优先萃取 Am^{3+} ,其中商业用 Cyanex 301 含 80%左右的二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTMPDTP, HA)成为热点。朱永贻等^[1-2]发现用 Cyanex 301 在硝酸钠和硝酸体系中从常量 Eu^{3+} 中分离镅,分离因数能够达到 500 以上。用铵盐纯化后的 Cyanex 301,即 HBTMPDTP 在硝酸钠和硝酸体系中分离示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 时,分离因数高达 5.9×10^3 ^[3],文献[3]中对 HBTMPDTP 萃取示踪量镅和铕的化学行为进行了研究,并由此得到 HBTMPDTP 萃取 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的表观萃取反应。

Jarvinen 等^[4]在 1995 年用纯化过的 Cyanex 301 研究了在硝酸钠和硝酸体系中对镅和铕的萃取,但未发现上述分离效果,在没有 TBP 协萃时,纯化过的 Cyanex 301 没有分离作用(协萃时最大分离因数为 50)。Modolo 等^[5]实验发现,铕为示踪量时,镅和铕之间的分离因数为 3.26×10^2 ,当铕为常量时,分离因数为 2.06×10^3 。Hill 等^[6]也验证了朱永贻等人的研究结果。最近,许启初等^[7]发现在水相含有 NaClO_4 介质时,HBTMPDTP 对镅和铕基本没有分离效果。为了进一步加深对该萃取分离体系的认识,本文针对不同水相体系,研究 HBTMPDTP 对示踪量镅和铕的萃取分离效果。

1 实验部分

1.1 试剂

Cyanex 301,纯度 78%~85%,加拿大 CY-TEC 公司产品;正十二烷,化学纯,北京化工厂产品; LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , NaBr , Na_2SO_4 , NaClO_4 , NaF , CH_3COONa , Na_3PO_4 ,均为分析纯,北京化工厂产品; ^{241}Am 由中国原子能科学研究院提供; $^{152,154}\text{Eu}$ 经清华大学核能和新能源技术设计研究院游泳池反应堆辐照得到, ^{241}Am , $^{152,154}\text{Eu}$ 经过美国 ORTEC 公司生产的同轴型 Ge-Li-PCAI γ 谱仪测定,纯度大于 99.9%。

1.2 主要仪器

PHS-3B 型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;Nicolet 5DX 型傅立叶红外谱仪,德国 Bruker 公司;DMX-300 核磁共振谱仪,日本 JEOL 公司;APEXII 型 FT-ICR 质谱仪,英国 AEI 公司;FLASH EA1112 元素分析仪,意大利

Thermo Electron SPA 公司;TDL-50B 型离心机,上海安亭科学仪器厂;LD4-2 型离心机,北京医用离心机厂;DJZ/500 型电子精密天平,中国轻工业机械总公司常熟衡器工业公司,感量为 0.01 g;FH463A-自动定标器,英国 EKCO Electronics Ltd. 公司;EKCON 700 型 NaI(Tl)阱型 γ 计数仪,英国 EKCO Electronics Ltd. 公司;8111-20210 T 型 Ge-Li 探测器,美国 ORTEC Co. 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 Cyanex 301 的纯化和鉴定 对文献[8]纯化 Cyanex 301 的方法进行改进:取 100.43 g 商用 Cyanex 301 溶于适量石油醚中,并通入足量氨气,室温下机械搅拌,静置析出白色固体,此即为 Cyanex 301 的铵盐。将铵盐溶入 100 mL 的乙醇中,用石油醚稀释后,再用 300 mL 2 mol/L H_2SO_4 酸化,静置分层,取出有机相水洗 3~4 次,装入锥形瓶,加入无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤除去固体,滤液在 50 °C 下用旋转蒸发器蒸馏,得到 Cyanex 301 的纯化产品 HBTMPDTP。

经过红外光谱、核磁共振、质谱分析、元素分析和酸碱滴定等手段分析,HBTMPDTP 的纯度大于 99%。

1.3.2 分配比和分配系数的计算 取 1 mL 0.5 mol/L HBTMPDTP/正十二烷和 2 mL 含 1.0 mol/L 无机盐及一定浓度 HNO_3 的水相于带磨口塞玻璃萃取管中,保持离子强度不变,于 25 °C 左右在恒温槽中磁力搅拌 40 min 后,离心分相,用精密 pH 计测定平衡水相的 pH 值,再取两相样品,分别测定 ^{241}Am 和 $^{152,154}\text{Eu}$ 的 γ 放射性活度(测量时间为 1 800 s, ^{241}Am 能量峰取 269 道, $^{152,154}\text{Eu}$ 能量峰取 615 道),由此计算放射性活度浓度、分配比和分离因数。按下式计算分配比:

$$D = c_{(o)}/c_{(a)} \quad (1)$$

从文献[3]知,HBTMPDTP 的 $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ 大都在 10^3 以上。由于分离因数很大,在机理研究中,一般选择不同的 pH 范围分别进行 Am 与 Eu 的研究,以便获得的分配比在 0.1 至 10 的范围内;萃取 Am 的 pH=2.8~3.4,萃取 Eu 的 pH=3.7~4.4,在此 pH 条件下,Am 和 Eu 的 $\lg D$ -pH 曲线能够拟合为一斜率为 3 的直线,对 Am 和 Eu 的萃取都能达到最佳效果。这样通过 K_{ex} 比值计算出来的分离因数就是理论值。由于萃取 pH 值

不同,因此分离因数采用文献[8]中的方法,通过表观萃取平衡常数来计算,计算公式如下:

$$\alpha = \frac{K_{ex}(Am)}{K_{ex}(Eu)}, \quad (2)$$

$$\lg K_{ex} = \lg D - 3pH - 2\lg c(HA)_{2,(o)} + \lg Y. \quad (3)$$

式中, K_{ex} 为表观萃取平衡常数, $c(HA)_{2,(o)}$ 为有机相萃取剂浓度, $c(HA)_{2,(o)} = 0.25 \text{ mol/L}$, Y 为水相配合度,不同阴离子配位 Am^{3+} 的配合度 $(Y)^{[9,10]}$ 如下: $Y(NO_3^-) = 2.82$, $Y(SO_4^{2-}) = 60.8$, $Y(ClO_4^-) = 1.85$, $Y(Cl^-) = 1.89$, $Y(Br^-) = 1.00$. 不同阴离子配位 Eu^{3+} 的配合度 (Y) 如下: $Y(NO_3^-) = 3.04$, $Y(SO_4^{2-}) = 5.25 \times 10^3$, $Y(Cl^-) = 2.05$, $Y(Br^-) = 1.95$, $Y(ClO_4^-)$ 的值未知,文献未有报道。

2 结果和讨论

2.1 不同水相阳离子体系

改变水相阳离子种类(浓度均为 1.0 mol/L),用 0.5 mol/L HBTMPDTP/正十二烷萃取示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 时,分配比的对数随 pH 值的变化结果示于图 1。拟合后的直线方程分别为:

$$\lg D_1 = 2.75pH - 8.42, \quad (4)$$

$$\lg D_2 = 2.78pH - 8.53, \quad (5)$$

$$\lg D_3 = 2.96pH - 8.74, \quad (6)$$

$$\lg D_4 = 2.87pH - 11.7, \quad (7)$$

$$\lg D_5 = 2.82pH - 11.6, \quad (8)$$

$$\lg D_6 = 2.89pH - 11.7. \quad (9)$$

由式(2)和式(3)计算得到的表观萃取平衡常数和分离因数列入表 1。从表 1 可以看出,水相阳离子为 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 时,此 3 种体系中 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 分离因数均达到 10^3 以上,没有显著差异。

2.2 不同水相阴离子体系

实验选用 $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaBr$, NaF , CH_3COONa 和 Na_3PO_4 作水相介质。

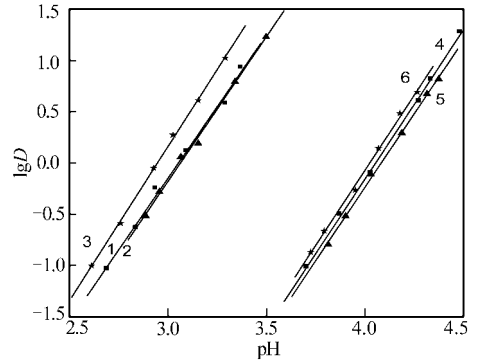


图 1 不同水相阳离子体系中 HBTMPDTP/正十二烷萃取示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+}

Fig. 1 Extraction of tracer amount of Am^{3+} and Eu^{3+} by HBTMPDTP/*n*-dodecane from different aqueous cation media
 $c(\text{HBTMPDTP}) = 0.5 \text{ mol/L}$;
 Am^{3+} : 1— $LiNO_3$, 2— $NaNO_3$, 3— KNO_3 ,
 Eu^{3+} : 4— $LiNO_3$, 5— $NaNO_3$, 6— KNO_3

发现 NaF , CH_3COONa , Na_3PO_4 溶液与 0.5 mol/L HBTMPDTP/正十二烷接触后产生白色沉淀而使实验无法进行。这是由于 HBTMPDTP 的酸性比 HF , CH_3COOH , H_3PO_4 (二级电离) 强^[11], 所生成的 HBTMPDTP 钠盐不溶于水和正十二烷而析出沉淀。

改变水相阴离子种类(浓度均为 1.0 mol/L),用 0.5 mol/L HBTMPDTP/正十二烷萃取示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 时,分配比的对数值随 pH 值的变化结果示于图 2。拟合后的直线方程分别为:

$$\lg D_1 = 2.78pH - 8.53, \quad (10)$$

$$\lg D_2 = 2.95pH - 9.18, \quad (11)$$

$$\lg D_3 = 2.84pH - 10.1, \quad (12)$$

$$\lg D_4 = 2.82pH - 8.48, \quad (13)$$

$$\lg D_5 = 2.84pH - 8.52, \quad (14)$$

$$\lg D_6 = 2.82pH - 11.6, \quad (15)$$

$$\lg D_7 = 2.84pH - 11.8, \quad (16)$$

$$\lg D_8 = 2.79pH - 13.4, \quad (17)$$

表 1 从不同水相阳离子体系萃取 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 时的 α 值

Table 1 Value of α of Am^{3+} and Eu^{3+} from different aqueous cation media

核素 (Nuclide)	$\lg K_{ex}$			$\alpha/(Am/Eu)$		
	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+
Am^{3+}	-7.46	-7.52	-7.14	1.10×10^3	1.20×10^3	1.82×10^3
Eu^{3+}	-10.5	-10.6	-10.4			

$$\lg D_9 = 2.86\text{pH} - 11.7, \quad (18)$$

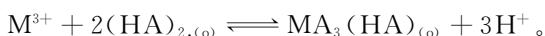
$$\lg D_{10} = 2.88\text{pH} - 11.6. \quad (19)$$

由图 2 中的 pH 值和 lgD 值及配合度 Y, 通过公式(2)和(3)计算得到的表观萃取平衡常数和分离因数列入表 2。

考虑到 HClO₄ 溶液为水相最强酸, ClO₄⁻ 与 Am³⁺, Eu³⁺ 形成配合物的配合度相差很小, 因此配合度值 Y 取 1.85。

一价无机配位体配合物的稳定性顺序是: F⁻ > H₂PO₄⁻ > SCN⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻, 而 SO₄²⁻ 与 H₂PO₄⁻ 相当, Br⁻ 比 Cl⁻ 略小^[10]。因此, 配位体配合物的稳定性顺序是: SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > Br⁻。

在萃取时, 体系发生如下分步反应(L 为 NO₃⁻, SO₄²⁻, Br⁻, Cl⁻, ClO₄⁻; M 为 Am³⁺, Eu³⁺):



$$(21)$$

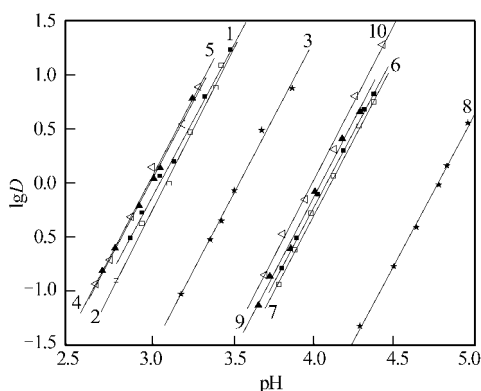


图 2 不同水相阴离子体系 HBTMPDTP/正十二烷萃取分离示踪量 Am³⁺和 Eu³⁺

Fig. 2 Extraction of tracer amount of Am³⁺ and Eu³⁺ by HBTMPDTP/*n*-dodecane from different aqueous anion media

c(HBTMPDTP)=0.5 mol/L;
 Am³⁺: 1—NaNO₃, 2—NaClO₄, 3—Na₂SO₄,
 4—NaCl, 5—NaBr;
 Eu³⁺: 6—NaNO₃, 7—NaClO₄, 8—Na₂SO₄,
 9—NaCl, 10—NaBr

表 2 从不同阴离子体系中萃取 Am³⁺和 Eu³⁺的 α 值

Table 2 Value of α of Am³⁺ and Eu³⁺ from different aqueous anion media

核素 (Nuclide)	lgK _{ex}					α (Am/Eu)				
	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻
Am ³⁺	-7.52	-7.85	-7.69	-7.79	-7.54	1 200	562	56.2	1 290	1 450
Eu ³⁺	-10.6	-10.6 ¹⁾	-9.44	-10.9	-10.7					

注(Note): 1) Y=1.85

Am³⁺, Eu³⁺ 和无机配体形成的配合物稳定性越好, 反应(20)就更容易向右进行, 从而抑制反应(21)的进行。即在 pH 值相同的情况下, Am³⁺, Eu³⁺ 与水相无机配体形成的配合物稳定性越好, HBTMPDTP 萃取 Am³⁺, Eu³⁺ 的分配比越小, 越难被 HBTMPDTP 萃取。图 2 中 Am³⁺ 和 Eu³⁺ 的萃取结果基本符合这一规律(ClO₄⁻ 与 Eu³⁺ 的配合度未见报道, 故在此不考虑 NaClO₄ 体系)。

对于 NaNO₃, NaCl 和 NaBr 体系, Am³⁺ 和 Eu³⁺ 之间的萃取分离因数均达到 10³ 以上。但是对于 NaClO₄ 体系只有 500 左右, 仍具有较好分离效果; 而对于 Na₂SO₄ 体系只有 50 左右。这一结论与文献[7]中得到的结果不一致。NaClO₄ 体系有实际的应用价值, 为了进一步证明结论的可靠性, 又进行了以下实验。

前面实验中, 对 Am³⁺ 和 Eu³⁺ 的萃取是在不

同的 pH 区段分别进行的, 分离因数是通过对表观萃取平衡常数计算得到的结果。在同一个萃取试管中同时加入 Am³⁺ 和 Eu³⁺ 进行萃取实验, 按式

$$\alpha = \frac{D(\text{Am})}{D(\text{Eu})} \text{ 计算, 结果列入表 3。}$$

表 3 NaClO₄ 溶液中萃取 Am³⁺ 和 Eu³⁺ 的 D 和 α 值

Table 3 Value of D and α of Am³⁺ and Eu³⁺ from NaClO₄

<i>t</i> /h	pH	<i>D</i> (Am ³⁺)	<i>D</i> (Eu ³⁺)	α (Am/Eu)
0.5	3.71	5.02	0.116	43.1
1	3.66	8.28	0.102	81.5
3	3.66	7.43	0.088	84.6
4	3.63	8.24	0.098	83.9

从表 3 看出, 在 NaClO₄ 介质中, 在相同 pH

条件下, HBTMPDTP 萃取分离 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的分离因数与表 2 得到的计算值相比有所减小。这是因为在 pH 较小时, Eu 的分配比的减小与 H^+ 浓度的减小并不完全符合 3 次方关系; 在 pH 较大时, Am 分配比的增大与 H^+ 浓度的增大也不完全符合 3 次方关系。因此, 在同一试管中进行 Am 和 Eu 的萃取时, pH 在 3.5 左右会受上述因素影响, 而且相互之间可能会产生影响, 加之取样分析误差, 得出的分离因数一般会比由 K_{ex} 计算出的值小。 ClO_4^- 对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的配位能力很弱, 但在此体系中 HBTMPDTP 萃取 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的分离因数比 NO_3^- 体系小得多, 这个原因还需要进一步深入研究。

另外, SO_4^{2-} 对 Eu^{3+} 的配位能力比 Am^{3+} 强, 而 HBTMPDTP 又优先萃取 Am^{3+} , 应该可以得到更大的分离效果。但是实际上, 在水相阴离子为 SO_4^{2-} 时, 扣除水相阴离子配位的影响后计算出来的分离因数只有 50 左右, 产生这一现象的原因也需要进一步研究。

3 结 论

当水相阳离子分别为 Li^+ , Na^+ , K^+ 时, HBTMPDTP 萃取分离 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的分离因数分别为 1.10×10^3 , 1.20×10^3 , 1.82×10^3 。这 3 种水相阳离子对 HBTMPDTP 萃取分离 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的能力影响差别不大。

当水相阴离子分别为 NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- 时, 分离因数分别为 1 200, 562, 56.2, 1 290, 1 450。在 Na_2SO_4 和 NaClO_4 体系中, 虽然具有较好分离效果, 但是 HBTMPDTP 萃取分离 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的分离因数有所降低, 其原因还需要进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Zhu Yong-jun. The Separation of Americium From Light Lanthanides by Cyanex 301 Extraction[J]. *Radiochim Acta*, 1995, 68(2): 95-98.
- [2] Zhu Yong-jun, Chen Jing, Choppin G R. Extraction of Americium and Fission Product Lanthanides With Cyanex 272 and Cyanex 301[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1996, 14(4): 543-554.
- [3] Zhu Yong-jun, Chen Jing, Jiao Rong-zhou. Extraction of Am(III) and Eu(III) From Nitrate Solutions With Purified Cyanex 301[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1996, 14(1): 61-66.
- [4] Jarvinen G D, Nash K L, Choppin G R. Separation of f Elements [M]. New York: Plenum Press, 1995: 43.
- [5] Modolo G, Odoj R. Influence of the Purity and Irradiation Stability of Cyanex 301 on the Separation of Trivalent Actinides From Lanthanides by Solvent Extraction[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 1998, 228(1-2): 83-88.
- [6] Hill C, Madic C, Baron P, et al. Trivalent Minor Actinides/ Lanthanides Separation, Using Organophosphinic Acids[J]. *J Alloy Compd*, 1998, 271-273: 159-162.
- [7] 许启初. 二烷基二硫代膦酸对镅和稀土的萃取[D]. 西安: 西北核技术研究所, 2004.
- [8] 陈靖. 二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸萃取分离镅和镧系元素[D]. 北京: 清华大学核能和新能源技术设计研究院, 1996.
- [9] Silien L G, Maatell A E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes[M]. 2nd ed. London: The Chemical Society, 1964.
- [10] 施瓦兹 W W. 镅化学[M]. 唐任寰, 高宏成, 译. 北京: 原子能出版社, 1981: 129.
- [11] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 尚久方, 等译. 第 13 版. 北京: 科学出版社, 1991: 819.