第 23 卷第 3 期　　核 化 学 与 放 射 化 学　　Vol. 23 No. 3
2001 年 8 月　　Journal of Nuclear and Radiochemistry　　Aug. 2001

文章编号:0253-9950(2001)03-0168-04

二氯苯基二硫代膦酸萃取 Am^{3+} 和三价镧系元素的研究

邵　芸,许启初,周国庆,杨裕生

(西北核技术研究所,陕西 西安　710024)

摘要:研究了二氯苯基二硫代膦酸(DCPDTPI)对示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取。实验结果表明,此萃取剂优先萃取 Am^{3+},当萃取剂浓度为 0.1 mol/L,pH = 2.73 时,最大的分离因数 $\beta(Am^{3+}/Eu^{3+})_{max} = 8$。用 ICP-MS 法同时测定了 DCPDTPI 对除钷以外的所有镧系元素的萃取分配比,并计算了 Am^{3+} 与这些元素的分离因数。

关　键　词: 萃取; 镅; 镧系元素; 二氯苯基二硫代膦酸
中图分类号: O614.354　　**文献标识码**: A

镧系和锕系元素的分离研究在超重元素的合成、新能源的开发利用和放射性废物处理等领域中均有重要的意义。据文献[1]报道,纯化过的 Cyanex 301(主要成分是二-(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸)可从示踪量稀土元素中优先萃取镅,且有很高的分离因数(β(Am/Eu) > 5 000)。文献[2]证实二硫代磷(膦)酸对镅的选择性优于单硫代磷(膦)酸,二硫代膦酸又优于二硫代磷酸,并且此类萃取剂具有较高的化学和耐辐照稳定性,因此,二硫代膦酸可能是一类很有前途的分离试剂。

文献[3]在关于二苯基二硫代膦酸对镅和三价镧系元素的萃取研究中认为,当平衡 pH 值低于 1.9 时,lg D 随平衡 pH 值变化,近似为直线,斜率分别为:Am^{3+},2.9;Eu^{3+},2。当平衡 pH 值大于 2 时,分配比基本不随平衡 pH 值的变化而变化。这可能是在此条件下萃取剂的水溶性较大的缘故。为了降低萃取剂的水溶性,提高萃取剂的酸性,本工作采用自行合成的二氯苯基二硫代膦酸(DCPDTPI),研究其对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 等镧系元素的萃取性能,并计算 Am^{3+} 与这些镧系元素的分离因数。

1　实验部分

1.1　试剂

收稿日期:2000-06-20;　**修订日期**:2001-02-23
基金项目:国家自然科学基金资助项目(29771026)
作者简介:邵　芸(1971-),女,江苏苏州人,助理研究员,硕士,放射化学专业

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

二氯苯基二硫代膦酸的合成方法同文献[4]。所得产品纯度为 99 %(^{31}P-NMR 谱,在 δ = 54.5处有唯一峰),熔点为 88.5～89.5 ℃。元素分析结果如下(测定值(计算值)/ %):C,45.55(45.14);H,2.89(2.82);Cl,21.55(22.26);S,19.49(20.06)。

^{152,154}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 Amershem Radiochemical Center 产品;三价镧系元素均由相应的光谱纯氧化物溶于高氯酸而得;高氯酸钠为分析纯,经两次重结晶;其它试剂均为分析纯。

1.2　仪器

PHS-3 型精密 pH 计,上海雷磁仪器厂产品;离心机,北京医用仪器厂产品;恒温振荡箱,本所自制;GWL-120230-S 阱式探头,ORTEC 公司产品;电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),德国 Finnigan MAT 公司产品。

1.3　ICP-MS 测量条件

样品气流量为 0.9 L/ min,辅助气流量为 1.3 L/ min,冷却气流量为 13.5 L/ min,反射功率小于 4 W,正向功率为 1 300 W,采样时间为 0.01 s,每峰采样数为 30,积分窗口为 20 %。

各元素选用的质量数如下:La,139;Ce,140;Pr,141;Nd,146;Sm,147;Eu,151;Gd,155;Tb,159;Dy,161;Ho,165;Er,166;Tm,169;Yb,171;Lu,175;内标:Cs,133。

1.4　实验方法

水相为含放射性示踪剂的 0.1 mol/ L $NaClO_4$ 溶液,有机相为一定浓度的 DCPDTPI/ 二甲苯溶液。萃取时,取 3 mL 水相和 3 mL 有机相于 25 mL 容量瓶中,在(25 ±1) ℃的恒温振荡箱中振荡,离心,分别吸出水相和有机相。测水相 pH 值。取 2 mL 水相和 2 mL 有机相于 γ 测量管中,测量其 γ 放射性计数,计算各元素的分配比。

配制 0.1 mol/ L $NaClO_4$ 溶液,加入一定量 Ln^{3+} 为水相,配制 0.1 mol/ L DCPDTPI/ 二甲苯溶液为有机相。萃取过程同上。萃取结束后两相分离,测水相 pH 值。准确称取一定量的水相,加入 0.4 g 的 3.76 μmol/ L Cs 内标溶液,用 2 % $HClO_4$ 稀释至 10 g,用 ICP-MS 法测各元素浓度;有机相用 0.48 mol/ L $HClO_4$(0.188 μmol/ L Cs 内标溶液)反萃,准确称取反萃液,用2 % $HClO_4$ 稀释至 10 g,用 ICP-MS 法测各元素浓度,计算各元素的分配比。

2　结果和讨论

2.1　平衡时间的确定

在 0.1 mol/ L $NaClO_4$ 介质中,用 0.1 mol/ L DCPDTPI/ 二甲苯萃取 Am^{3+} 和 Eu^{3+}。Am^{3+},Eu^{3+} 的分配比随时间的变化曲线示于图 1。从图 1 可以看出,两相接触约 45 min 开始达到平衡,为了保证萃取完全,在实验中均以 1 h 作为萃取平衡时间。

2.2　DCPDTPI 萃取示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+}

用 0.1 mol/ L DCPDTPI/ 二甲苯溶液萃取示踪量 Am^{3+} 和 Eu^{3+},lg D 随 pH 值的变化示于图 2。水相平衡 pH 值为 1.95 时,lg D 随 lg c(DCPDTPI)的变化示于图 3。由图 2 和图 3 可见,DCPDTPI 优先萃取 Am^{3+},且当 pH = 2.73 时,分离因数 $\beta(Am/Eu)_{max} = 8$。与二苯基二硫代膦酸(DPDTPI,$\beta(Am/Eu)_{max} = 4$[3])相比,DCPDTPI 显示了较高的分离效果。说明以氯取代萃取剂苯环上的一个氢后,降低其水溶性,提高其酸性,有利于分离效果的提高。在图 2 中两直线的斜率分别为:Am^{3+},1.86;Eu^{3+},1.61。图 3 中两直线的斜率分别为:Am^{3+},1.22;Eu^{3+},1.04。所有的斜率都低于 3,且与 3 偏离较远,这可能是由于萃取剂浓度较低的缘故。

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

文献[5]报道,当二(2-乙基已基)二硫代磷酸的浓度由 0.01 mol/L 升至 1 mol/L 时,lg *D*-pH 的直线斜率由 1.18 升至 2.76,lg *D*-lg *c*(DEHDTP)的直线斜率由 0.76 上升至 2.00,说明萃取剂的浓度越高,lg *D*-pH 的直线斜率会越接近 3。

2.3 DCPDTPI 萃取三价镧系元素

pH = 2.50 时,0.1 mol/L DCPDTPI/二甲苯萃取三价镧系元素的分配比与原子序数的关系示于图 4。图中显示出三价 *f* 元素特有的四分组效应,随着原子序数的增大,分配比总的趋势是增大,即此萃取剂对三价镧系元素的萃取是正序萃取。由图中数据计算可得,β(Lu/La) = 8.76。相邻两元素间的平均分离因数为 1.2,说明二氯苯基二硫代膦酸无法实现相邻镧系元素的分离。

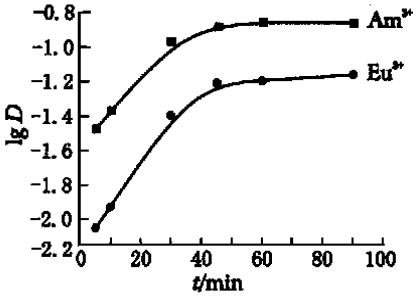

图 1 Am^{3+}, Eu^{3+} 分配比随时间的变化

Fig. 1 Variation of *D* of Am^{3+} and Eu^{3+} with time

0.1 mol/L DCPDTPI/二甲苯

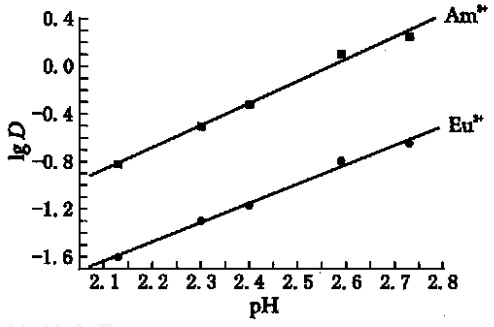

图 2 Am^{3+}, Eu^{3+} 分配比随 pH 的变化

Fig. 2 Variation of *D* of Am^{3+} and Eu^{3+} with pH

0.1 mol/L DCPDTPI/二甲苯

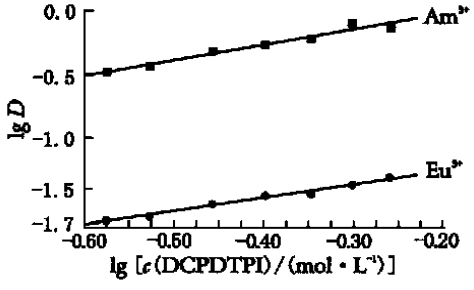

图 3 Am^{3+}, Eu^{3+} 分配比随萃取剂浓度的变化

Fig. 3 Variation of *D* of Am^{3+} and Eu^{3+} with *c*(DCPDTPI)

pH = 1.95

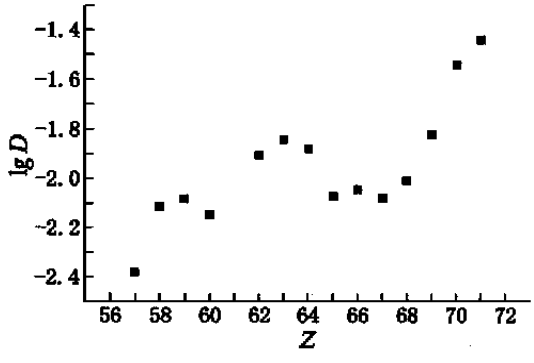

图 4 三价镧系元素分配比随原子序数的变化

Fig. 4 Variation of *D* of Ln^{3+} with atomic number

0.1 mol/L DCPDTPI, pH = 2.50

2.4 Am^{3+} 与三价镧系元素的分离因数

在金属离子总浓度近似相等条件下,由 pH = 2.50 时测得 Am^{3+} 的分配比和图 4 的数据可以算出 Am^{3+} 与三价镧系元素的分离因数并列入表 1。表 1 的数据表明,二氯苯基二硫代膦酸

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

可以实现 Am^{3+} 与三价镧系元素的分离,且 Am^{3+} 与轻稀土的分离性能优于 Am^{3+} 与重稀土。

表 1　Am^{3+} 与三价镧系元素的分离因数

Table 1　The separation factor between Am^{3+} and Ln^{3+}

Ln^{3+}	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
β	21.6	11.7	10.9	12.6	7.2	6.2	6.8	10.6	9.9	10.8	9.2	5.9	3.1	2.5

3　结　论

二氯苯基二硫代膦酸优先萃取 Am^{3+},且当萃取剂浓度为 0.1 mol/L,金属离子浓度为示踪量,pH = 2.73 时,具有最大的分离因数 $\beta(Am^{3+}/Eu^{3+})_{max} = 8$。用此萃取剂萃取三价镧系元素显示出四分组效应。研究结果表明,此萃取剂无法实现相邻镧系元素的分离。

参考文献:

[1] ZHU Yong-jun, CHEN Jing, JIAO Rong-zhou. Extraction of Am(Ⅲ) and Eu(Ⅲ) From Nitrate Solution With Parified Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(1):61～68.

[2] 许启初,张利兴,杨裕生. 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[J]. 核化学与放射化学,1998,20(2):123～128.

[3] 许启初,裴承新,王世联,等. 二苯基二硫代膦酸对镅和稀土元素萃取行为的研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(4):243～247.

[4] HIGGINS W A, VOGEL P W, CRAIG W G. Aromatic Phosphinic Acids and Derivatives I. Diphenylphosphinodithioic Acid and Its Derivatives[J]. J Am Chem Soc, 1955, 77:1 864～1 866.

[5] 许启初. 用二(2-乙基己基)单(或二)硫代磷(膦)酸萃取分离镅和稀土元素[D]. 西安:西北核技术研究所,1996.

STUDY ON EXTRACTION BEHAVIORS OF Am^{3+} AND Ln^{3+} BY DICHLOROPHENYLDITHIOPHOSPHINIC ACID

SHAO Yun, XU Qi-chu, ZHOU Guo-qing, YANG Yu-sheng

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

Abstract: The extraction behaviors of trace amount of Am^{3+} and Eu^{3+} by dichlorophenyldithiophosphinic acid are studied. The maximum value of $\beta(Am^{3+}/Eu^{3+})$ is 8 at pH = 2.73 and c(DCPDTPI) = 0.1 mol/L. The distribution ratioes of Ln^{3+} (except Pm^{3+}) using the same extractant are investigated by the ICP-MS and the separation factors between Am^{3+} and Ln^{3+} are figured out.

Key words: extraction; americium; lanthanides; dichlorophenyldithiophosphinic acid

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net