

镅(III)、镉(III)、镆(III)和钆(III)与2-羟基-2,4-二甲基戊酸络合物稳定常数

杨裕生 卢加春

(西北核技术研究所,西安)

本文研究了三价镅、镉、镆和钆与2-羟基-2,4-二甲基戊酸的络合作用。在 $\text{pH}=4.00$, $\mu=0.5$ (NaClO_4) 和 25°C 条件下,用静态阳离子交换法得到了各级稳定常数。指出了2-羟基-2,4-二甲基戊酸(HDMVA)可望成为三价镅、镉分离的优良淋洗剂。

关键词 Am, Cm, Pr, Nd, 络合物, 稳定常数, HDMVA。

一、引言

在阳离子交换法分离镧系或铀系元素中, α -羟基异丁酸(α -HIBA)是目前最普遍使用的淋洗剂。本实验室前期工作表明, α 位烷基较大的 α -羟基甲基丁酸(α -HMBA)对三价镅、镉的分离效果远优于 α -HIBA^[1],而 α -羟基乙基丁酸(α -HEBA)对三价镅、镉的分离效果次于 α -HMBA^[2]。基于上述结果,为了进一步探索 α -羟基羧酸结构对络合常数及分离效果的影响,本文合成了 α -HMBA的衍生物——2-羟基-2,4-二甲基戊酸(HDMVA),研究了对三价镅、镉、镆和钆的络合性能。在离子强度恒定为0.5 (NaClO_4)和 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下,用静态阳离子交换法得到了络合物的各级稳定常数。

二、实验部分

1. 试剂

(1) HDMVA 按文献 [3]由相应的酮和KCN加成反应后水解得到,在苯中重结晶三次,熔点 $91.0-91.1^\circ\text{C}$,用称量法和电位滴定法标定浓度,结果一致。

(2) ^{241}Am 英国Amersham Radiochemical Center产品,经 P_{204} -KCl-F反相色层柱纯化。为避免容器吸附加入微量Eu,配成 0.05mol/l HClO_4 溶液。

(3) ^{244}Cm 中国原子能科学研究院产品,同上处理。

(4) ^{143}Pr 用堆中子照射 CeO_2 ,冷却后用阳离子交换柱分离得到,配成 0.05mol/l HClO_4 溶液。

1988年4月30日收到。

(5) ^{147}Nd 用堆中子照射 Nd_2O_3 , 溶解后配成 0.05mol/l HClO_4 溶液。

(6) **阳离子交换树脂** 北京铀矿选冶研究所产品, 聚苯乙烯磺酸型 2×10 , 氢型, 100 — 200 目, 用 3mol/l NaCl 溶液在柱上动态淋洗至充分转化为钠型。用水洗除 Cl^- , 室温干燥, 树脂含水量 13.01% 。

(7) **闪烁液** 50g 蔡, 2.5g 2,5-二苯基噁唑, 0.2g 1,4-二-[(5-苯基噁唑)-2]苯, 2g 三辛基氧化磷溶于 500ml 1,4-二氧六环。

(8) NaClO_4 A.R 级, 石英水重结晶三次。其余试剂为优级和分析纯。

2 仪器

(1) **液体闪烁谱仪** 法国 Intertechnique 公司 5L-30 型。

(2) **γ 谱仪** 美国 CANBEERRA 公司 Series-30 型 1024 道 NaI(Tl) γ 谱仪。

(3) **酸度计** 美国 Beckman $\phi 71$ 型。

(4) **计算机** APPLE-II。

3. 分配比测量

取含已知量指示剂的溶液于 25ml 烧杯, 加入 NaClO_4 溶液使最终溶液离子强度维持于 0.5, 加入需要量的络合剂和水, 用 NaOH 和 HClO_4 溶液调节 pH 值为 4.00 ± 0.02 , 溶液总体积为 6ml, 准确取 5ml 于含一定量干树脂的 50ml 带塞锥形瓶中, 于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温箱中振荡 6h, 离心分离, 取 1.00ml 溶液测 γ 放射性(钷), 或加 1ml 水和 10ml 闪烁液测 α 放射性(镅、镅)或 β 放射性(钷)。

三、结果和讨论

1. HDMVA 的解离常数

HDMVA 在溶液中解离出氢离子和配体阴离子, 解离常数 K_a 可由下式求出:

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \lg\{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]\}$$

式中 C_{HA} 为 HDMVA 的总浓度。

在一定的温度和离子强度下, 测定不同浓度 HDMVA 的 pH 值, 按上式求出 K_a , 结果列于表 1。在 25°C , $\mu = 0.5$ 时, HDMVA 的 $K_a = 2.87 \times 10^{-4}$ 。为了核实结果, 将 α -HIBA 的重新测定结果同列于表 1。其值与文献 [4] 报道的 $\text{p}K_a = 3.97$ 相一致。

2. 分配比 K_d 的测定

三价 Am, Cm, Pr 和 Nd 在实验条件下, 在树脂和溶液间的分配比 K_d 按文献 [1] 的方法处理, 由下式计算:

$$K_d = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中 A_0 , A 为平衡前后溶液中 Am (Cm, Pr 和 Nd) 的放射性强度, V 为溶液体积 (ml), m

为干树脂重量 (g)。

表2列出了无络合剂存在时的分配比 K_{d0} 值, 其中Am, Cm的值与文献[1]中的数值相符。

表1 HDMVA, α -HIBA的解离常数

浓度, mol/l		0.150	0.100	8.00×10^{-2}	5.02×10^{-2}	2.50×10^{-2}	1.00×10^{-2}	8.00×10^{-3}	5.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	平均值
HDMVA $\mu=0.1$ (NaClO ₄) 25 \pm 0.1 $^{\circ}$ C	pH	2.337	2.426	2.461	2.552	2.715	2.925	2.968	3.074	3.199	3.796 \pm 0.024
	pK _a	3.836	3.835	3.806	3.780	3.793	3.795	3.776	3.767	3.772	
HDMVA $\mu=0.5$ (NaClO ₄) 25 \pm 0.1 $^{\circ}$ C	pH	2.196	2.280	2.320	2.431	2.590	2.819	2.856	2.976	3.110	3.542 \pm 0.016
	pK _a	3.549	3.537	3.516	3.529	3.531	3.567	3.532	3.543	3.567	
浓度, mol/l		9.88×10^{-1}	4.94×10^{-1}	1.98×10^{-1}	9.83×10^{-2}	4.94×10^{-2}	1.98×10^{-2}	9.88×10^{-3}	4.94×10^{-3}	平均值	
α -HIBA $\mu=0$ 20 \pm 0.1 $^{\circ}$ C	pH	1.989	2.147	2.344	2.501	2.652	2.854	3.015	3.171	3.976 \pm 0.005	
	pK _a	3.968	3.981	3.974	3.983	3.978	3.972	3.980	3.972		

表2 三价离子在树脂和溶液间的分配

三价离子	样号	树脂量, mg	平衡后M(III)在水相百分数, %	$K_{d0} \times 10^{-3}$	平均值, $\times 10^{-3}$
Am	1	30.09	7.16	4.95	5.01 \pm 0.05
	2	26.76	7.90	5.01	
	3	52.84	2.12	5.02	
	4	45.43	2.43	5.10	
	5	41.00	2.74	4.98	
Cm	1	28.60	7.53	4.94	4.82 \pm 0.06
	2	43.00	5.25	4.83	
	3	29.39	7.56	4.79	
	4	36.91	3.18	4.75	
	5	33.78	3.42	4.80	
Pr	1	30.36	3.59	5.08	5.17 \pm 0.08
	2	42.01	2.52	5.29	
	3	37.41	2.89	5.16	
	4	43.67	2.45	5.24	
	5	38.62	2.84	5.09	
Nd	1	40.00	3.09	4.51	4.48 \pm 0.03
	2	40.18	3.09	4.49	
	3	38.54	3.23	4.47	
	4	52.31	2.43	4.48	
	5	38.90	3.24	4.43	
	6	42.37	2.93	4.50	

3. 络合物稳定常数的计算

按Fronaicus^[5]方法并忽略树脂对络阳离子的吸附, 得到分配比和络合剂浓度的关系为:

$$\frac{K_{d0}}{K_d} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A^-]^i \quad (2)$$

令 $\varphi = \frac{K_{d0}}{K_d} - 1$, 则

$$\varphi = \frac{K_{d0}}{K_d} - 1 = \sum_{i=1}^n \beta_i [A^-]^i \quad (3)$$

不同自由配体浓度 $[A^-]$ 下的分配比 K_d 值列于表3及表4。表中 K_d 值为两次实验数据的平均值。对表中数据进行作图预处理, 得知在实验浓度范围内, 三价离子与配体仅形成 MA^{2+} , MA_2 和 MA_3 三种络合物而无更高阶的络阴离子, 故可改写(3)式为:

$$\varphi = \sum_{i=1}^3 \beta_i [A^-]^i \quad (4)$$

变换上式得:

$$\varphi_1 = \frac{\varphi}{[A^-]} = \beta_1 + \beta_2 [A^-] + \beta_3 [A^-]^2 \quad (5)$$

表3 不同自由配体浓度下Am(III), Cm(III)的 K_d 值

$25 \pm 1^\circ C$, $pH = 4.00 \pm 0.02$, $\mu = 0.5$ ($NaClO_4$).

样号	Am		Cm	
	$[A^-]$	K_d	$[A^-]$	K_d
1	3.71×10^{-4}	4.71×10^3	3.71×10^{-4}	4.37×10^3
2	8.90×10^{-4}	4.33×10^3	5.93×10^{-4}	4.20×10^3
3	1.48×10^{-3}	3.92×10^3	8.90×10^{-4}	4.00×10^3
4	2.22×10^{-3}	3.16×10^3	1.48×10^{-3}	3.51×10^3
5	3.71×10^{-3}	2.64×10^3	2.22×10^{-3}	2.97×10^3
6	5.93×10^{-3}	1.74×10^3	3.71×10^{-3}	2.13×10^3
7	9.89×10^{-3}	1.08×10^3	9.89×10^{-3}	6.98×10^2
8	1.48×10^{-2}	5.51×10^2	1.48×10^{-2}	3.60×10^2
9	2.21×10^{-2}	3.02×10^2	2.36×10^{-2}	1.88×10^2
10	3.72×10^{-2}	1.13×10^2	3.84×10^{-2}	6.06×10^1
11	5.32×10^{-2}	5.82×10^1	5.32×10^{-2}	3.58×10^1
12	7.97×10^{-2}	2.43×10^1	7.97×10^{-2}	1.29×10^1
13	1.16×10^{-1}	1.07×10^1	1.18×10^{-1}	4.02×10^0

表4 不同自由配体浓度下Pr(III), Nd(III)的 K_d 值

$25 \pm 1^\circ C$, $pH = 4.00 \pm 0.02$, $\mu = 0.5$ ($NaClO_4$).

样号	Pr		Nd	
	$[A^-]$	K_d	$[A^-]$	K_d
1	3.71×10^{-4}	4.95×10^3	3.71×10^{-4}	4.16×10^3
2	5.93×10^{-4}	4.73×10^3	5.93×10^{-4}	3.98×10^3
3	8.90×10^{-4}	4.51×10^3	8.90×10^{-4}	3.80×10^3
4	1.48×10^{-3}	4.07×10^3	1.48×10^{-3}	3.44×10^3
5	2.22×10^{-3}	3.63×10^3	2.22×10^{-3}	2.95×10^3
6	3.71×10^{-3}	2.95×10^3	3.71×10^{-3}	2.36×10^3
7	6.18×10^{-3}	2.18×10^3	6.18×10^{-3}	1.70×10^3
8	9.89×10^{-3}	1.58×10^3	9.89×10^{-3}	1.06×10^3
9	1.48×10^{-2}	9.99×10^2	1.48×10^{-2}	6.77×10^2
10	2.36×10^{-2}	5.79×10^2	2.36×10^{-2}	3.82×10^2
11	3.84×10^{-2}	2.93×10^2	3.84×10^{-2}	1.67×10^2
12	5.32×10^{-2}	1.66×10^2	7.97×10^{-2}	2.74×10^1
13	7.97×10^{-2}	6.33×10^1	1.18×10^{-1}	1.04×10^1

表5 三价Am, Cm, Pr和Nd与HDMVA的络合物稳定常数

$25 \pm 1^\circ C$, $\mu = 0.5$.

稳定常数	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	
Am	拟合法	2.23 ± 0.03	4.34 ± 0.03	5.03 ± 0.13
	作图法	2.22	4.34	5.00
Cm	拟合法	2.32 ± 0.04	4.55 ± 0.04	5.28 ± 0.18
	作图法	2.29	4.58	5.24
Pr	拟合法	2.27 ± 0.02	3.65 ± 0.08	4.78 ± 0.10
	作图法	2.24	3.62	4.80
Nd	拟合法	2.35 ± 0.02	3.82 ± 0.09	5.21 ± 0.08
	作图法	2.34	3.78	5.23

式(5)可用加权最小二乘抛物线拟合计算各级络合物稳定常数和相应误差, 结果列于表5, 作图外推法的结果同列于表中, 两者在10%以内吻合, 但作图法的误差无法估计。

如以 β_3 的比值近似地作为离子交换分离的分离因素, 则稳定常数测定的结果表明, HDMVA可能是一种比 α -HIBA更为优良的淋洗剂, 与 α -HMBA相近。络合剂结构因素的研究正在进一步深入中。

三价镧、铈离子的半径与镨、镕离子相近, 它们分别为镧系和铈系中难分离的元素对。但前两者半径之差别略大于后两者, 现反映在络合常数的差别上也有相似的趋势。至于有无一定的规律性也值得进一步探索。

陈忠对副研究员、王福根助理研究员分别在平衡实验和有机合成方面给予协助，谨表谢意。

参考文献

- [1] 陈兆达等, 核化学与放射化学, 4 (2), 65 (1982)。
 [2] 陈兆达等, 试验与研究, 7, 379 (1984)。
 [3] Green, M.B. and Hickinbottom, W.J., *J. Chem. Soc.*, 3269 (1957)。
 [4] 李文新等, 核化学与放射化学, 2 (2), 65 (1980)。
 [5] Fronaens, S., *Acta chem. Scand.*, 6, 1200 (1952)。

THE STABILITY CONSTANTS OF Am(III), Cm(III), Pr(III) AND Nd(III) COMPLEXES WITH 2-HYDROXY-2,4-DIMETHYL- VALERIC ACID

YANG YUSHENG LU JIACHUN

(North-Western Institute of Nuclear Technology, Xian)

ABSTRACT

The stability constants are reported for the 2-hydroxy-2,4-dimethylvaleric acid (HDMVA) complexes of Am(III), Cm(III), Pr(III) and Nd(III) by static cation exchange at 25°C, $\mu=0.5$ (NaClO₄) and pH=4.00.

According to the stability constants of complexes, HDMVA can be a good eluant for the cation exchange separation of Am(III) and Cm(III).

Key words Am, Cm, Pr, Nd, Complex, Stability constant, 2-Hydroxy-2,4-dimethylvaleric acid.