文章编号:0253-9950(2005)02-0120-05

N,N-二甲基-3-氧杂-戊酰胺酸与 Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ)配合物稳定常数的测定

黄　念, 王建晨, 王海荣, 张　平

清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京　102201

摘要:应用溶剂萃取法研究了 N,N-二甲基-3-氧杂-戊酰胺酸(DOGA)与 Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ)的配位行为。研究结果表明,DOGA 与 Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ)在 25 ℃可以形成比较稳定的配合物,配合物的逐级累积稳定常数分别为:$Pu(DOGA)_3^+$:$\lg\beta_1 = 6.52$, $\lg\beta_2 = 9.14$, $\lg\beta_3 = 15.77$;$Np(DOGA)_3^+$:$\lg\beta_1 = 6.95$, $\lg\beta_2 = 10.435$, $\lg\beta_3 = 14.93$。

关 键 词: Np(Ⅳ); Pu(Ⅳ); 稳定常数; TTA 萃取法

中图分类号: O614.712　　**文献标识码**: A

核废物的处理与处置是影响核能可持续发展的关键因素之一,因此如何处理处置高放废液是目前全世界关注的热点。对高放废液中长寿命核素进行"分离-嬗变",有可能实现高放废物的减容和减少放射性的长期危害。从分离-嬗变的要求考虑,TRPO 流程[1]中将锕系元素分步反萃是合理和必要的,但如果将高放废液作为废物处理减容或将分离出来的锕系元素进行固化处理,则无需将他们分离,一起反萃即可,简化了 TRPO 流程,使 TRPO 流程更实用。清华大学核能与新能源技术研究院合成的新反萃剂 N,N-二甲基-3-氧杂-戊酰胺酸(简称 DOGA),在水中有较大的溶解度,可同时从负载的 TRPO 相中有效地反萃超铀元素和其它金属元素[2],可以大大减少反萃流程的级数,同时 DOGA 是由 C,H,O,N 组成,可完全焚烧,不会产生二次固体废物。本文主要对 DOGA 与 Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ)的配合物稳定常数进行测定,以期从理论上对其强反萃能力给出合理的解释。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

DOGA 按文献[3]合成。产品采用水溶液重结晶方法纯化,用标准 NaOH 溶液滴定其纯度,一次重结晶纯度为 95.6 %,二次重结晶纯度大于 99.9 %;以下所有实验均采用两次重结晶并经干燥后的 DOGA。$HClO_4$,AR,北京化工厂产品;噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA),99 %,美国产品;二甲苯,AR,北京益利精细化学品有限公司生产。

Tri-Carb 2200CA 型液体闪烁计数器,美国 Packard 公司产品;PHS-3C 型数字酸度计,杭州万达仪器厂生产;微孔玻璃柱,ϕ4 mm ×100 mm,玻璃微珠担体:粒径为 0.149～0.177 mm,上海试剂一厂生产。

1.2　原料液的制备

^{237}Np 的纯化[4]及 Np(Ⅳ)有机相贮备液[5]的制备:将 NpO_2 粉末溶于浓 HNO_3 中并加热蒸发至干,再溶于 5～6 mol/L HNO_3 中。将此溶液用微孔玻璃吸附柱吸附,再用 8 mol/L HNO_3 淋洗。在此流出液中加入一定量经中和的浓 $N_2H_5NO_3$,使溶液中 $N_2H_5^+$ 浓度为 0.2 mol/L,然后加热到 80～90 ℃,保持温度约 1 h。冷却后,用 0.1 mol/L HNO_3 稀释到 1 mol/L HNO_3,然后用等体积 0.5 mol/L TTA/二甲苯萃取 15～20 min,弃水相。有机相用 1 mol/L HNO_3 洗 2 次,得到 Np(Ⅳ)有机相贮备液,测得 $c(Np) = 2.35 \times 10^{-2}$ mol/L。纯化后用液闪法测得样品的峰形与纯 Np(Ⅳ)峰形吻合,能谱集中在 50～700 keV 区域。

^{239}Pu 的纯化[4]及 Pu(Ⅳ)有机相贮备液的制

收稿日期:2004-06-08;　**修订日期**:2004-08-31

基金项目:国家 863 计划基金资助项目(20106009)

作者简介:黄　念(1978 -),男,重庆开县人,硕士研究生,化学工程专业。

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

备:在 Pu 的原始溶液中加入适量的 1.0 mol/L HNO_3,再加入适量 2 mol/L $Fe(NH_2SO_3)_2$,摇匀。在温水浴中(40 ℃)中放置 10 min,使 Pu 全部还原成 Pu(Ⅲ)。加入过量新配制的 2 mol/L $NaNO_2$,摇匀,放置 5 min,将 Pu(Ⅲ)调节为 Pu(Ⅳ)。加入 2 mL 0.5 mol/L TTA/二甲苯溶液,充分搅拌下萃取 10 min,离心分相,则 Pu(Ⅳ)萃入有机相,而 Am(Ⅲ)留在水相。再将有机相用 1 mol/L 硝酸洗涤 3 次,得到 Pu(Ⅳ)的有机相贮备液,测得 $c(Pu) = 1.23 \times 10^{-4}$ mol/L。纯化后用液闪法测得样品的峰形与纯 Pu(Ⅳ)峰形吻合,能谱集中在 50～700 keV 区域。

1.3　DOGA 在 TTA/二甲苯中的溶解度测定

取原始有机相 TTA/二甲苯与等体积的去离子水混合,搅拌,离心分相,测定水相 pH 值为 a;另取原始有机相分别与等体积的不同浓度的 DOGA 溶液混合,平衡后离心分相,取有机相与等体积的去离子水混合、搅拌、离心分相,测定水相 pH 值,再用标准 NaOH 溶液缓慢滴定水相,在滴定过程中,不断地进行搅拌、分相,使水相 pH 值滴定到 a,则可以计算出溶解到有机相中的 DOGA 的浓度。

1.4　DOGA 离解常数测定

一元弱酸 DOGA 在水溶液中的离解平衡:

$$HDOGA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + DOGA^-,$$

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^-。$$

根据文献[6]可以得到:

$$K_a = \frac{10^{-3a} - K_w 10^{-a}}{c10^{-a} - 10^{-2a} + K_w}。 \quad (1)$$

式中,a 为测得相应浓度的 DOGA 水溶液的 pH 值,K_a 为 DOGA 在水相中的离解常数,K_w 为水的离解常数,c 为 DOGA 在水相中的浓度(mol/L)。在酸性范围内,$c^2(H^+) \gg K_w$,式(1)中含有 K_w 的项均可以忽略,则:

$$K_a = \frac{10^{-2a}}{c - 10^{-a}}。 \quad (2)$$

分别配制 DOGA 浓度为 0.01,0.02,0.04,0.06,0.08,0.1 mol/L 的溶液,在 25 ℃时用精密 pH 计测量 pH 值。

1.5　DOGA 与 Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ)配合物稳定常数的测定

采用 TTA 萃取法[7]测定配合物稳定常数 β 值。当 $c(DOGA) = 0$ 时,TTA 对 M^{4+} 的萃取:

$$M^{4+} + 4HTTA = M(TTA)_4 + 4H^+。 \quad (3)$$

分配比 D_0 为:

$$D_0 = \frac{c(M(TTA)_4)_{(o)}}{c(M^{4+})_{(a)}}。 \quad (4)$$

当 $c(DOGA) \neq 0$ 时,除式(3)平衡外,还有如下配位平衡:

$$M^{4+} + nDOGA^- = M(DOGA)_n^{(4-n)+}。 \quad (5)$$

式中,$DOGA^-$ 代表 DOGA 的阴离子,稳定常数和分配比分别为:

$$\beta_n = \frac{c(M(DOGA)_n^{(4-n)+})_{(a)}}{c(M^{4+})_{(a)}\, c^n(DOGA^-)_{(a)}}, \quad (6)$$

$$D = \frac{c(M(TTA)_4)_{(o)}}{c(M^{4+})_{(a)} + c(M(DOGA)^{3+})_{(a)} + c(M(DOGA)_2^{2+})_{(a)} + \cdots} = \frac{D_0}{1 + \beta_1 c(DOGA^-)_{(a)} + \beta_2 c^2(DOGA^-)_{(a)} + \beta_3 c^3(DOGA^-)_{(a)} + \cdots}。 \quad (7)$$

所以,

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \beta_1 c(DOGA^-)_{(a)} + \beta_2 c^2(DOGA^-)_{(a)} + \beta_3 c^3(DOGA^-)_{(a)} + \cdots。 \quad (8)$$

式(7),(8)中,$c(M(TTA)_4)_{(o)}$ 代表有机相中 $M(TTA)_4$ 的平衡浓度,$c(DOGA^-)_{(a)}$,$c(M^{4+})_{(a)}$,$c(M(DOGA)_n^{(4-n)+})_{(a)}$ 代表水相中相应离子的平衡浓度。其中,D,D_0 可以由实验测得;由于水相中,$c(DOGA) \gg c(M)$,所以可以设定 $c(DOGA)$ 在反萃前后不变,$c(DOGA^-)_{(a)}$ 可以通过 DOGA 的电离平衡计算。在测得一系列数据后,即可通过多项式拟合得到 β 值。同时,对式(7)取对数并求导可得到[7]:

$$\frac{\partial \lg D}{\partial \lg c(DOGA^-)_{(a)}} = -f_1 - 2f_2 - 3f_3 - \cdots - nf_i。 \quad (9)$$

式中,f_i 为不同配位形式的 M 所占百分比,其系数 n 则为配位体与金属离子的摩尔比。因此,通过 $\lg D$ 对 $\lg c(DOGA^-)_{(a)}$ 作图,由斜率即可得到水相中配合物的平均配位比。

1.5.1　DOGA 与 Np(Ⅳ)配合物稳定常数的测定

将上面的负载有机相用二甲苯稀释到 TTA 浓度为 0.1 mol/L,水相则为不同浓度的 DOGA

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

溶液,在水相中加入不同浓度的 $HClO_4$ 和 $NaClO_4$,以保持水相的离子强度 I = 1 mol/kg,在相比为 $V_{(o)}/V_{(a)}$ = 1 和温度为(25 ±0.1) ℃的条件下进行反萃,振荡 20 min。离心分相后制源,测定分配比 D。

1.5.2 DOGA 与 Pu(Ⅳ)配合物稳定常数的测定 实验方法同 1.5.1。

2 结果和讨论

2.1 DOGA 在 TTA/二甲苯中的溶解度

DOGA 在有机相中几乎不溶解,在本实验条件下,经过一次反萃测得溶解到有机相中 DOGA 的量小于 3 %。因此,可以忽略由于 DOGA 在有机相中的溶解而造成的水相中浓度的变化。

2.2 DOGA 的离解常数

由于 DOGA 是弱酸,在水溶液中会部分离解。在 25 ℃时,分别取不同浓度的 DOGA 水溶液,测定其 pH 值,结果列入表 1。计算 DOGA 的离解常数 pK_a = 3.185,即 $K_a = 6.532 \times 10^{-4}$。

2.3 DOGA 与 Pu(Ⅳ),Np(Ⅳ)配合物的稳定常数测定

2.3.1 DOGA 与 Pu(Ⅳ)配合物稳定常数的测定 在不同 $HClO_4$ 离子强度下,DOGA 浓度对 Pu(Ⅳ)反萃的影响示于图 1。对曲线用多项式拟合回归,可以得到配合物的逐级累积稳定常数 β: lgβ_1,lgβ_2,lgβ_3。当 $I(HClO_4)$ = 0.5 mol/kg 时,lgβ_1 = 6.53 ±0.44,lgβ_2 = 9.18 ±1.98,lgβ_3 = 15.51 ±0.1,r = 0.999;当 $I(HClO_4)$ = 0.8 mol/kg 时,lgβ_1 = 6.50 ±0.09,lgβ_2 = 9.10 ±1.34,lgβ_3 = 16.02 ±0.01,r = 0.999;即:

$$Pu^{4+} + 3DOGA^- = Pu(DOGA)_3^+,$$

lgβ_1 = 6.52 ±0.27,

lgβ_2 = 9.14 ±1.66,

lgβ_3 = 15.77 ±0.55。

lg D(Pu(Ⅳ))对 lg $c(DOGA^-)_{(a)}$ 作图并示于图 2。由图 2 可以看出,直线斜率约为 2.1,可以得到水相中配合物的平均配位比为 2.1。说明 DOGA 与 Pu(Ⅳ)可能会生成配位比为 3∶1 的配合物。

表 1 不同浓度 DOGA 的 pH 和 pK_a 值

Table 1 pH and pK_a of different concentration DOGA

c(DOGA)/(mol·L^{-1})	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
pH	2.64	2.48	2.32	2.23	2.16	2.11
pK_a	3.190	3.183	3.187	3.190	3.184	3.184

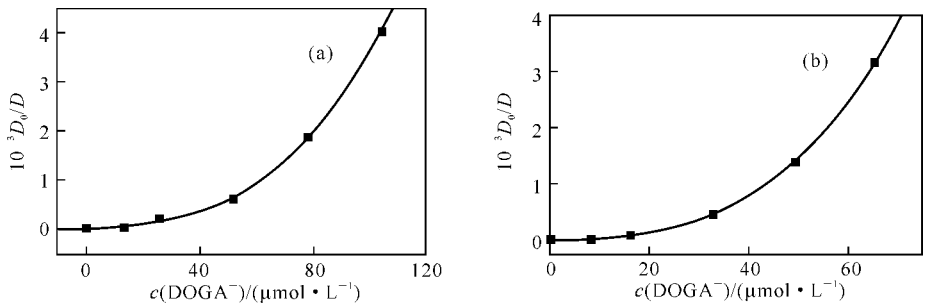

图 1 DOGA 对 Pu(Ⅳ)反萃的拟合曲线

Fig. 1 Fitting curve of DOGA back-extracting Pu(Ⅳ)

(a) ——0.5 mol/kg $HClO_4$, (b) ——0.8 mol/kg $HClO_4$

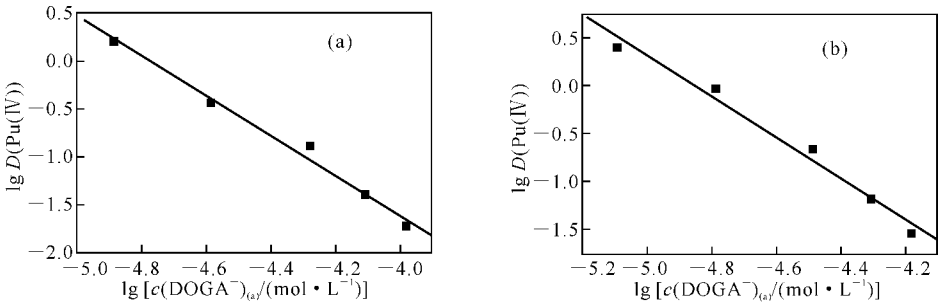

图 2 lg D(Pu(Ⅳ))对 lg $c(DOGA^-)_{(a)}$ 图

Fig. 2 lg D(Pu(Ⅳ)) *vs* lg $c(DOGA^-)_{(a)}$ for Pu(Ⅳ) stripping

(a) ——0.5 mol/kg $HClO_4$, (b) ——0.8 mol/kg $HClO_4$

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

2.3.2　DOGA 与 Np(Ⅳ)配合物稳定常数的测定　$HClO_4$ 的离子强度分别为 0.5 和 0.8 mol/kg 时,DOGA 浓度对 Np(Ⅳ)反萃的影响示于图 3。通过对曲线的多项式拟合回归,可以得到 DOGA 与 Np(Ⅳ)的三级累积稳定常数,即:当 $I(HClO_4)$ = 0.5 mol/kg时,$\lg\beta_1$ = 6.88 ±0.11,$\lg\beta_2$ = 10.50 ± 0.43,$\lg\beta_3$ = 14.51 ±0.31,r = 0.998;当 $I(HClO_4)$ = 0.8 mol/kg 时,$\lg\beta_1$ = 7.04 ±0.23,$\lg\beta_2$ = 10.37 ±1.13,$\lg\beta_3$ = 15.35 ±0.36,r = 0.998。即:

$$Np^{4+} + 3DOGA^- = Np(DOGA)_3^+,$$

$$\lg\bar{\beta}_1 = 6.95 \pm 0.17,$$

$$\lg\bar{\beta}_2 = 10.435 \pm 0.78,$$

$$\lg\bar{\beta}_3 = 14.93 \pm 0.33。$$

以 $\lg D(Np(Ⅳ))$ 对 $\lg c(DOGA^-)_{(a)}$ 作图并示于图 4。由图 4 可以看出,直线斜率约为 1.5,即水相中配合物的平均配位比为 1.5。与 Pu(Ⅳ)相比,DOGA 与 Np(Ⅳ)生成配合物的逐级累积稳定常数不同,$DOGA^-$ 与 Np(Ⅳ)生成三配位的配合物的能力要弱于 Pu(Ⅳ),生成一、二配位的配合物的能力要强于 Pu(Ⅳ),所以在水相中,Np(Ⅳ)的平均配位比(1.5)小于 Pu(Ⅳ)的平均配位比(2.1)。

由上面实验结果可以看出,DOGA 对 Pu(Ⅳ),Np(Ⅳ)有很强的配位能力,且 DOGA 与 Pu(Ⅳ)配位能力强于与 Np(Ⅳ)的配位能力。这是因为 Pu(Ⅳ)的离子势(Z/r)大于 Np(Ⅳ)的离子势(Z/r)的缘故[7]。

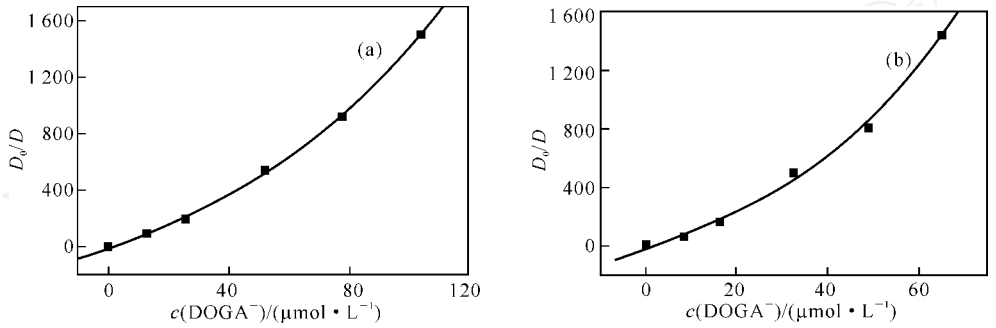

图 3　DOGA 对 Np(Ⅳ)反萃的拟合曲线

Fig. 3　Fitting curve of DOGA back-extracting Np(Ⅳ)

(a) ——0.5 mol/kg $HClO_4$, (b) ——0.8 mol/kg $HClO_4$

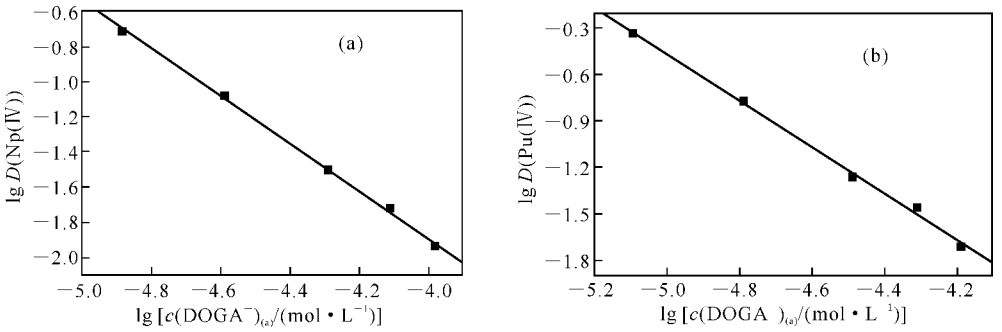

图 4　$\lg D(Np(Ⅳ))$ 对 $\lg c(DOGA^-)_{(a)}$ 图

Fig. 4　$\lg D(Np(Ⅳ))$ *vs* $\lg c(DOGA^-)_{(a)}$ for Np(Ⅳ) stripping

(a) ——0.5 mol/kg $HClO_4$, (b) ——0.8 mol/kg $HClO_4$

3　结　论

DOGA 是一个弱酸,在 25 ℃时的离解常数 $K_a = 6.532 \times 10^{-4}$,由于其具有较强的极性,所以几乎不溶解于有机相,溶解率小于 3%。在(25 ± 0.1) ℃条件下,分别在 0.5,0.8 mol/kg $HClO_4$ 水相中,DOGA 与 Pu(Ⅳ),Np(Ⅳ)形成很强的螯合型配合物。相应的配合物的逐级累积稳定常数分别为:$Pu(DOGA)_3^+$,$\lg\bar{\beta}_1$ = 6.52 ±0.27,$\lg\bar{\beta}_2$ = 9.14 ±1.66,$\lg\bar{\beta}_3$ = 15.77 ±0.55;$Np(DOGA)_3^+$,

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

$\lg\bar{\beta}_1 = 6.95 \pm 0.17$, $\lg\bar{\beta}_2 = 10.435 \pm 0.78$, $\lg\bar{\beta}_3 = 14.93 \pm 0.33$。DOGA 与 Pu(Ⅳ)的配位能力强于与 Np(Ⅳ)的配位能力。

参考文献:

[1] Zhu Y J, Song C L. Recovery of Neptunium, Plutonium and Americium From Highly Active Waste by Trialkyl Phosphine Oxide Extraction [A]. In: Morss L R, Fuger J, eds. Transuranium Element Symposium 1990 [C]. Washington: American Chemical Society, 1992. 318.

[2] 蒋军清. NA 反萃体系在简化 TRPO 流程中的应用研究[D]. 北京:清华大学核能与新能源技术研究院,2003.

[3] Zhang Ping, Chen Jing, Li Chun-yu, et al. Synthesis of N,N,N′,N′-tetra-butyl-3-oxa-pentanediamide and its Analogous Compounds [Z]. http: www. Chemistrymag. org/cji/2003/057052ne. htm2003, 2003.

[4] 蒋攀亮,王建晨,焦荣洲,等. HEDPA 介质中 TRPO 对超铀元素的萃取[J]. 核化学与放射化学,2001,23(2):92～96.

[5] 何建玉,田保生. HNO_3 介质中 Np 价态测定过程中稳定性的研究[J]. 核化学与放射化学,1997,19(2):11～15.

[6] 汤定宇. 弱酸离解常数的测定方法探讨[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版),1994,(1):78～81.

[7] 常志远,江　浩. 乙异羟肟酸与 Np(Ⅳ)、Pu(Ⅳ)配合物稳定常数的测定[J]. 核化学与放射化学,1999,21(4):193～198.

Determination of Stability Constants for Np(Ⅳ) and Pu(Ⅳ) With N,N-dimethyl-3-oxa-glutaramic Acid

HUANG Nian, WANG Jian-chen, WANG Hai-rong, ZHANG Ping

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201, China

Abstract: The action of synthesizing of N,N-dimethyl-3-oxa-glutaramic acid (DOGA) with Np(Ⅳ) and Pu(Ⅳ) is studied by means of the extraction. The results of study show that DOGA with Np(Ⅳ), Pu(Ⅳ) can form complexes whose rations of coordinating are 3∶1 at 25 ℃. The stability constants of the complexes are: $Pu(DOGA)_3^+$, $\lg\bar{\beta}_1 = 6.52$, $\lg\bar{\beta}_2 = 9.14$, $\lg\bar{\beta}_3 = 15.77$; $Np(DOGA)_3^+$, $\lg\bar{\beta}_1 = 6.95$, $\lg\bar{\beta}_2 = 10.435$, $\lg\bar{\beta}_3 = 14.93$.

Key words: Np(Ⅳ); Pu(Ⅳ); stability constant; TTA extraction method

(上接第 95 页,Continued from page 95)

N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine (BPHA) with a recovery of higer than 67 %. The radioactivity of ^{231}Pa and ^{235}U is measured with an HPGe γ-spectrometer and a large-area gridded ionization chamber α-spectrometer, respectively. The overall uncertainty in HEU age determination is estimated to be ca. 8 %.

Key words: high-enriched uranium(HEU); age; extraction

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