

文章编号:0253-9950(2012)04-0229-05

碱性条件下丁酮萃取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的热力学

刘国平¹, 孔芳², 廖家莉², 陈静¹, 张华明¹, 罗顺忠¹,
杨远友², 杨吉军², 唐军², 刘宁^{2,*}

1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064

摘要: 选用环己烷作稀释剂, 在碱性条件下研究了丁酮对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的萃取热力学性质。实验结果表明: 相比(有机相/水相)和碱浓度对萃取率有明显影响, 且萃取率随相比和碱浓度的增大而升高; 在本实验条件下, 萃取体系的平衡时间约 8 min; 萃取过程为一放热反应, 其中 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ ($\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4$) 与丁酮 ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$) 形成了配位数为 $1:8\sim 1:9$ 的萃合物 $\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4 \cdot q\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, $q=8\sim 9$; 最后计算了各温度下丁酮萃取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的表观平衡常数和萃取反应的热力学函数值。

关键词: 丁酮; $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$; 萃取; 热力学; 热力学函数

中图分类号: O642.1 **文献标志码:** A

Thermodynamics of Solvent Extraction of Tc With 2-Butanone in Alkaline Medium

LIU Guo-ping¹, KONG Fang², LIAO Jia-li², CHEN Jing¹, ZHANG Hua-ming¹, LUO Shun-zhong¹,
YANG Yuan-you², YANG Ji-jun², TANG Jun², LIU Ning^{2,*}

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology (Sichuan University), Ministry of Education;
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: The thermodynamics of solvent extraction of Tc with 2-butanone was investigated in the NaOH system using cyclohexane as the diluent. The results show that the ratio of organic and aqueous phase and the concentration of NaOH have obvious effect on the ratio of extraction, leading to the ratio of extraction increases with the phase ratio and the concentration of NaOH. The extraction equilibrium is achieved within about 8 min and the process is exothermic. Additionally, the apparent equilibrium constants and thermodynamic functions for the extraction process at different temperature were calculated.

Key words: 2-butanone; $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$; extraction; thermodynamics; thermodynamic function

收稿日期: 2011-11-25; 修订日期: 2012-05-14

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2011B0301045); 国家自然科学基金资助项目(21071102, 91126013)

作者简介: 刘国平(1966—), 男, 四川资中人, 研究员, 核燃料循环与材料专业, liugp207@sina.com

* 通信联系人: 刘宁, 博士, 研究员, 博士生导师, nliu720@scu.edu.cn

锝(Tc)是一种重要的放射性元素,共有近 20 种同位素,其中的 ^{99}Tc ($T_{1/2}=2.1\times 10^5\text{ a}$)和 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ ($T_{1/2}=6.02\text{ h}$)因为分别在核燃料循环和核医学临床方面有重要的价值而备受学者关注,特别是 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 具有理想的核物理特性,成为目前核医学临床应用最为广泛的堆照同位素,它是 ^{99}Mo ($T_{1/2}=2.75\text{ d}$)衰变的子体,可通过对 ^{235}U 的裂片混合溶液进行处理,提取其中的 ^{99}Mo 制成 ^{99}Mo - $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 发生器,然后使用生理盐水淋洗的方法获得,也可由反应堆辐照 ^{98}Mo (化学态一般为 MoO_3)后制成 ^{99}Mo - $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 发生器淋洗获得^[1]。

从乏燃料或堆照 MoO_3 等原料中分离提取锝的方法有蒸馏法、色层法、沉淀法、电化学法、离子交换法、溶剂萃取法等,其中溶剂萃取法因为其操作方便,选择性强、萃取剂来源广等特点而受到重视^[2-3]。目前很多研究是针对强酸性乏燃料后处理液中 ^{99}Tc 的萃取。如清华大学陈靖^[4]、冯孝贵等^[5]用 TRPO 萃取剂对高放废液中铀、钚进行萃取回收的同时发现其对 Tc 同样具有很好的萃取能力,张平等^[6]还对该萃取体系的耐辐照性能进行了进一步考察;欧阳应根等^[7]的研究表明在反应堆乏燃料后处理 Purex 流程中常用的萃取剂 TBP 对 Tc 也具有一定的萃取能力。同时,在碱性条件下对 Tc 的萃取研究报告也有不少。碱性条件下用酮类试剂萃取分离和纯化 Tc 的方法,国际上进行了很多的研究,早期,Ryabchikov^[8]和 Bulbulian^[9]等在用酮类试剂对 Tc 的萃取性质方面做了大量的工作。近期,中国工程物理研究院牟婉君等^[10]考察了碱性条件下酮类试剂对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的萃取分离行为,发现碱性体系中丁酮能高效、快速萃取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$,其萃取率易于达到 99% 以上。相关的研究也表明:碱性介质中丁酮能在 4 min 内迅速将 ^{99}Tc 萃取入有机相,从而达到与大多数放射性核素如 ^{99}Mo 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{56}Fe 、 ^{187}W 、 ^{95}Zr 、 ^{124}Sb 等分离的目的^[11]。基于对 Tc 的萃取分离技术,国外已有一些医疗研究中心和商业公司采用萃取分离法制成 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 自动发生器,采用丁酮作萃取剂可获得高纯度、高比活度的高锝($^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$)酸盐溶液供医用,并具有废物量小、成本低等特点。但迄今为止,有关萃取分离 Tc 的研究主要集中在萃取工艺条件方面,而对萃取锝的热力学性质研究尚未见报道。

为更深入地了解丁酮萃取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的相关热力学性质,本工作拟开展丁酮萃取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的热力学研究,以确定萃取平衡常数,找出萃合物组成,探讨丁酮对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的萃取反应机理,为优化和扩展丁酮对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的萃取体系提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

$\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4$,用 NaCl 溶液淋洗得到,放射性浓度约为 3 700 GBq/L,原子高科股份有限公司,使用前用相应浓度的 NaOH 溶液稀释备用;丁酮,分析纯,成都市科龙化工试剂厂,使用前与相应浓度的 NaOH 溶液按体积比为 4:1 进行饱和和预平衡;NaOH,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;除非特别说明,实验中所用的各种试剂均为国产分析纯,实验用水为去离子水。

SHA-2A 水浴恒温振荡器,金坛市天竟实验仪器厂;FT-603 型 NaI 井型 γ 闪烁探头、FH-463B 智能定标器,国营二六一厂;BS210S 数显分析天平,德国 Sartorius 公司,感量 0.000 1 g。

1.2 实验方法

按实验设计的比活度向装有一定浓度和体积 NaOH 溶液的具塞萃取管中加入适量的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$,使被萃液体积为 2.0 mL,再向其中加入预平衡过的丁酮 2.0 mL。在设计温度下于恒温水浴振荡器上振荡适当时间,静置分相。取 0.5 mL 水相于测量管中,在 NaI 井型探测器上测量其放射性计数,按下式计算 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 在有机相和水相中的分配比 D 或有机相丁酮对水相中 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的萃取率 E 。

$$D = (c_0 - c)/c (\text{相比为 } 1)$$

$$E = (c_0 - c)/c_0$$

式中 c_0 、 c 分别为萃取前和萃取后水相中 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的浓度。

2 结果及讨论

2.1 有机相/水相不同相比对萃取率的影响

在 298 K 下,将已用 5 mol/L NaOH 平衡过的有机相和水相按相比($r(\text{O}/\text{A})$)分别为 0.5、1、2、3、4 进行萃取实验,得到的萃取率示于表 1。

由表 1 可知,丁酮对 Tc 的萃取率随有机相与水相相比的增大而增加,当相比为 1 时,其体系的萃取率已达到 96% 以上,考虑到本萃取体系热力学数据的计算,以下选择相比为 1 进行实验。

表 1 相比对萃取率的影响

Table 1 Ratio of extraction with different ratio of phase

$r(O/A)$	$E/\%$
0.5	92.1
1	96.3
2	99.1
3	99.5
4	99.6

2.2 碱浓度对萃取分配比的影响

当 $r(O/A)=1$ 、 $T=298\text{ K}$ 时,不同 NaOH 浓度介质中丁酮对 Tc 的萃取影响示于图 1。由图 1 可知,在 NaOH 碱性体系中,随碱液浓度增大,其萃取分配比也在增大,但考虑到实验的可操作性及实际需要,本实验选择碱浓度为 5 mol/L 进行萃取实验研究。

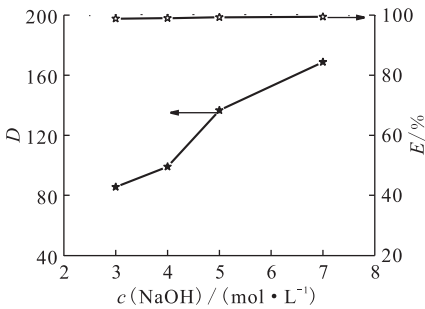


图 1 碱浓度对丁酮萃取 Tc 的影响

Fig. 1 Dependence of D on different concentration of NaOH

$T=298\text{ K}, t=10\text{ min}, r(O/A)=1$

2.3 萃取平衡时间的确定

接触时间对丁酮萃取 Tc 的影响示于图 2。由图 2 可以看出,在本实验室条件下,丁酮萃取 Tc 的反应非常迅速,当丁酮与 Tc 接触约 6 min 后,萃取即可达到平衡。为保证萃取平衡的完全建立,其它所有萃取时间均大于 8 min。

2.4 稀释剂对丁酮萃取 Tc 的影响

由于在利用作图法计算热力学函数时,在相比不变的条件下,要考察丁酮浓度变化时对萃取 Tc 所产生的影响,所以在进行浓度变化影响实验前,对丁酮的稀释剂进行了选择实验。实验结果列于表 2。参考表 2 数据,甲苯、二甲苯、环己烷对 Tc 基本上不发生萃取,结合本实验室情况,在本研究中选择环己烷作为丁酮萃取 Tc 的稀释剂。

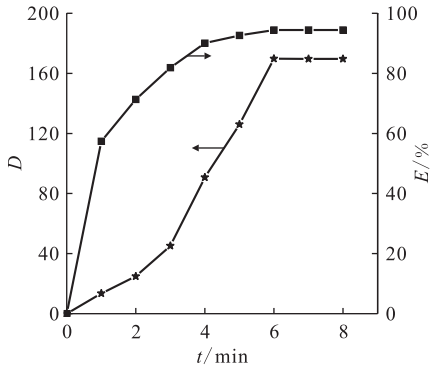


图 2 接触时间对丁酮萃取 Tc 的影响

Fig. 2 Dependence of D on different extraction times

$T=298\text{ K}, c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}, r(O/A)=1$

表 2 不同稀释剂对萃取体系的影响

Table 2 Effect of different diluents on extraction system

稀释剂(Diluents)	$E/\%$
甲苯(Methylbenzene)	2.6
苯(Benzene)	12.2
环己烷(Cyclohexane)	4.2
二甲苯(Xylene)	0.7

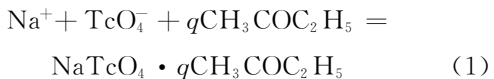
注(Note): $T=298\text{ K}, t_{\text{测}}=30\text{ s}, r(O/A)=1, c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}$

2.5 不同丁酮浓度对萃取 Tc 的影响

在不同温度下,以环己烷作为稀释剂,不同浓度的丁酮对含有 Tc 的水相进行萃取,以考察萃取剂浓度对萃取分配比以及萃取率的影响。在温度相同时,不同萃取剂浓度对丁酮萃取 Tc 的影响示于图 3。从图 3 可以看出,丁酮对 Tc 的萃取分配比和萃取率随着丁酮浓度的增加而增加;当丁酮的浓度相同时,萃取分配比随温度的升高而降低,说明该萃取反应在低温下有利于萃取的进行。

2.6 丁酮萃取 Tc 的热力学函数

2.6.1 萃取热力学平衡常数的计算 丁酮在碱性环境下萃取 Tc 属于中性络合萃取,其萃取平衡关系式可表示为:



萃取反应的表现平衡常数为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c(\text{NaTcO}_4) \cdot q c(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)}{c(\text{Na}^+) c(\text{TcO}_4^-) c^q(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)} \quad (2)$$

Tc 在有机相和水相中的分配比为:

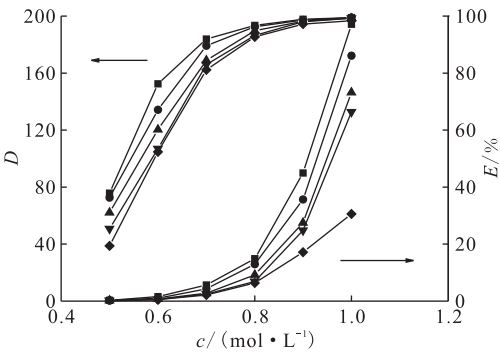


图 3 不同温度下萃取剂浓度对丁酮萃取 Tc 的影响

Fig. 3 Effect of extractant concentration on dependence of D and ratio of extraction at different temperature

$t=10\text{ min}, c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}$

■——278 K, ●——283 K, ▲——288 K,
▼——293 K, ◆——298 K

$$D = \frac{c(\text{NaTcO}_4 \cdot q\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)}{c(\text{TcO}_4^-)} = \frac{K_{\text{ex}} c(\text{Na}^+) c^q(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)}{c(\text{TcO}_4^-)} \quad (3)$$

两边取对数,得:

$$\ln D = \ln K_{\text{ex}} + q \ln c(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5) + \ln c(\text{Na}^+) \quad (4)$$

由式(4)可知,如果能测出 NaTcO_4 在不同丁酮浓度下的萃取分配比 D ,由 $\ln D$ 对 $\ln c(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)$ 作图,其斜率即为配位数 q ,截距即为 $\ln K_{\text{ex}} + \ln c(\text{Na}^+)$ 的值。当萃取体系中丁酮的浓度不变或变化很小时, $q, \ln c(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)$ 和 $\ln c(\text{Na}^+)$ 可视为常数,令 $q \ln c(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5) + \ln c(\text{Na}^+)$ 等于常数 C ,则有:

$$\ln D = \ln K_{\text{ex}} + C \quad (5)$$

结合范德霍夫方程:

$$\ln K_{\text{ex}} = -\frac{\Delta H}{RT} + C_1$$

式中 ΔH 为焓变; T 为热力学温度; C_1 为常数。可得:

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{RT} + C_1 + C = -\frac{\Delta H}{RT} + C_2 \quad (6)$$

由式(6)可知,用 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图,可得一条直线,根据直线斜率可以求出萃取过程的表观热力学效应 ΔH 。根据热力学公式:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{ex}} \quad (7)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (8)$$

进而可求得萃取过程的熵变 ΔS 和吉布斯自由能焓变 ΔG 。根据以上分析,对丁酮萃取 Tc 的相关数据进行了处理。

2.6.2 丁酮萃取 Tc 表观平衡常数及萃取配合物配位数 根据式(4),在一定温度条件下,由 $\ln D$ 对 $\ln c(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)$ 作图,根据直线截距和斜率可以计算出丁酮萃取 $\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4$ 的表观萃取平衡常数及配合物的配位数。其表观热力学平衡常数及配位数结果示于图 4 及表 3。由图 4 和表 3 可知,萃取平衡常数随温度升高而降低,丁酮与 $\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4$ 的配位数随着温度的升高而缓慢增大,且其配位数为 $8 \sim 9$,由此可以初步推断, $\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4$ 与 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 可能形成了 $1:8 \sim 1:9$ 的萃合物 $\text{Na}^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4 \cdot q\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5, q=8 \sim 9$ 。

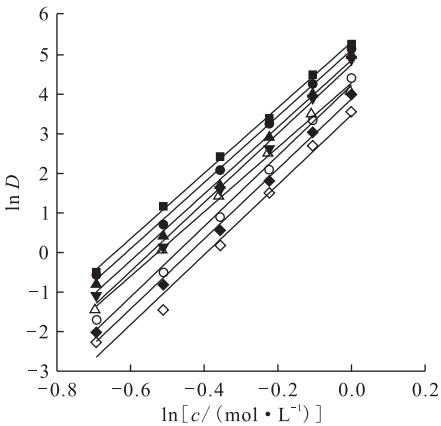


图 4 丁酮萃取 Tc 的等温线

Fig. 4 Isotherm of extraction of Tc with 2-butanone

$c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}, r(\text{O/A})=1$

■——278 K, ●——283 K, ▲——288 K, ▼——293 K,
△——298 K, ○——303 K, ◆——313 K, ◇——323 K

表 3 丁酮萃取 Tc 在不同温度上的萃取平衡常数及配位数

Table 3 K_{ex} and q at different temperature

T/K	$\ln K_{\text{ex}}$	K_{ex}	q	r^2
278	3.71	40.89	8.28	0.998 5
283	3.51	33.48	8.37	0.998 1
288	3.25	25.82	8.45	0.994 8
293	3.14	23.13	8.71	0.993 8
298	2.68	14.60	8.14	0.996 8
303	2.62	13.75	8.92	0.991 7
313	2.27	9.69	8.85	0.993 2
323	1.88	6.56	8.83	0.982 2

2.6.3 萃取焓、自由能及熵变 根据式(6),由 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图 5,由其斜率可求得表观热效应 ΔH ,而后由式(7)、(8)可计算出 ΔG 及 ΔS 的值,

计算结果列于表 4。由图 5 通过线性回归可求得直线的斜率为-3 217. 16,根据式(6)可求得萃取的表观热焓 $\Delta H=-26.75\text{ kJ/mol}$,由上述萃取热焓可知,丁酮萃取 Tc 的过程为放热反应;从吉布斯自由能变化为负值可以知道该萃取反应是自发进行的,而熵减过程也证明该萃取反应是从无序到有序的一个过程,说明丁酮容易把 Tc 从水相中萃取出来与 Tc 形成更稳定的萃合物。

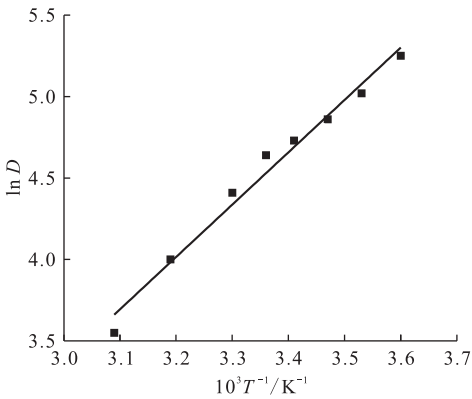


图 5 丁酮萃取 Tc 的热焓求解

Fig. 5 Thermodynamic function of extraction of Tc with 2-butanone
 $r(\text{O}/\text{A})=1, c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}$

表 4 丁酮萃取 Tc 的各表观热力学函数值

Table 4 Thermodynamic function of extraction of Tc with 2-butanone

<i>T</i> /K	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
278	-26.75	-8.577	-65.41
283	-26.75	-8.261	-65.37
288	-26.75	-7.78	-65.89
293	-26.75	-7.65	-65.22
298	-26.75	-6.64	-67.51
303	-26.75	-6.60	-66.53
313	-26.75	-5.91	-66.61
323	-26.75	-5.05	-67.21

3 结 论

(1) 丁酮对⁹⁹Tc^m的萃取效率可达 99%以上,

其萃取分配比随相比和碱浓度的增大而升高,萃取体系约 8 min 后达到平衡。

(2) 丁酮萃取⁹⁹Tc^m 的表观平衡常数随温度的升高而降低,⁹⁹Tc^m(Na⁹⁹Tc^mO₄)与丁酮(CH₃COC₂H₅)形成配位数 1:8~1:9 的萃合物 Na⁹⁹Tc^mO₄·*q*CH₃COC₂H₅,*q*=8~9。

(3) 丁酮在碱性条件下萃取⁹⁹Tc^m的过程是一个自发进行的放热过程,表观热效应 $\Delta H=-26.75\text{ kJ/mol}$ 。

参考文献:

[1] 刘福祥,马瑞清,石磊,等. 凝胶型与裂变型⁹⁹Tc^m发生器的测试比较[J]. 核技术,1992,15(11):701-704.

[2] 丁颂东,陈文浚,黄忠良,等. N,N,N,N-四异丁基-3-氧戊二酰胺对 Tc 的萃取研究[J]. 四川大学学报,1999,36(3):542-544.

[3] Preutt D J, McTaggart D R. The Solvent Extraction Behavior of Technetium[J]. Radiochim Acta,1983,34:203.

[4] 陈靖,李春宇,刘秀琴,等. TRPO 萃取铜系元素、铈、镅、锆和铁[J]. 核化学与放射化学,2002,24(4):194-197.

[5] 冯孝贵,梁俊福,宋崇立,等. 硝酸体系中三烷基氧膦(TRPO)萃取 Tc(VII)的研究[J]. 核化学与放射化学,1998,20(2):92-102.

[6] 张平,梁俊福,辛仁轩,等. γ 辐照后 30% TRPO-煤油对 Tc 的萃取与保留[J]. 原子能科学技术,2001,35(4):337-343.

[7] 欧阳应根,李瑞雪,矫海洋,等. HNO₃-TBP/OK 体系中锆铈共萃取行为的研究[J],核化学与放射化学,2003,285(2):115-121.

[8] Ryabchikov D I, Gerlit Yu B, Karyakin A V. The Extraction of Perrhenates by Ketones[J]. Doklady Akad Nauk S S S R, 1962, 144: 585-587.

[9] Bulbulian S. Methyl Ethyl Ketone Extraction of Tc Species[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1984, 87(6):389-395.

[10] 牟婉君,李兴亮,刘国平,等. 锆萃取型发生器萃取锆初探[J]. 西南科技大学学报,2010,25(1):12-14.

[11] 孙文豪,吴天玺,包建英,等. ⁹⁹Tc 生产工艺研究[J]. 核动力工程,1992,13(5):83-87.