

# 二氯苯基二硫代磷酸对 Pu(Ⅲ)的萃取行为

李 琳,党海军\*,许启初,张继红

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磷酸(DCPDTPA)在低浓度硝酸介质中对 Pu(Ⅲ)的萃取行为,考察了萃取时间、萃取剂浓度、平衡水相 pH 值、盐析剂浓度以及温度等因素对萃取分配比的影响,确定了萃合物组成和萃取反应方程式。结果表明,DCPDTPA 对 Pu(Ⅲ)的萃取过程为阳离子交换机理,对应的反应为放热反应,萃取反应焓  $\Delta H = (-11.7 \pm 0.7) \text{ kJ/mol}$ ,在 298 K 时萃取表观反应平衡常数为  $(0.18 \pm 0.03) \text{ L/mol}$ 。

**关键词:**二氯苯基二硫代磷酸;萃取;Pu(Ⅲ)

**中图分类号:**TL241.12;O615.11 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2014)02-0075-05

**doi:**10.7538/hhx.2014.36.02.0075

## Extraction Behavior of Pu(Ⅲ) by Di(chlorophenyl)dithiophosphinic Acid

LI Lin, DANG Hai-jun\*, XU Qi-chu, ZHANG Ji-hong

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

**Abstract:** Extraction behavior of Pu(Ⅲ) from  $\text{HNO}_3$  solution of low concentration with di(chlorophenyl)-dithiophosphinic acid(DCPDTPA) in toluene was studied. The distribution ratios of Pu(Ⅲ) were determined as function of extraction time, pH of the aqueous phase, the concentration of  $\text{NaNO}_3$ , concentration of DCPDTPA as well as the ambient temperature. The composition of the extraction complex and the extraction reaction equation are discussed, suggesting that the extraction is mainly a cation exchange process, which is exothermic with the extraction enthalpy of  $(-11.7 \pm 0.7) \text{ kJ/mol}$  and an equilibrium constant of  $(0.18 \pm 0.03) \text{ L/mol}$  at 298 K.

**Key words:** di(chlorophenyl)dithiophosphinic acid; extraction ; Pu(Ⅲ)

随着核电的快速发展,放射性废物的处理处置成为政府和技术工作者日益关心的问题,特别是超铀元素 Np 和 Pu 等的回收利用更加受到重视,因为它们具有很高的毒性和很高的战略与经济价值。如  $^{239}\text{Pu}$  是重要的核燃料,而  $^{237}\text{Np}$  通过吸收中子最终嬗变为  $^{238}\text{Pu}$ ,成为重要的同位素电池原料。因此如何从废物或嬗变产物中

高效分离提取这些元素实现再利用,是当前的一项重要研究课题。虽然经过多年发展,针对不同应用的 Np 和 Pu 萃取分离技术形成了很多流程,涉及多种萃取剂,有些也具有很高的萃取选择性,如 TTA 等<sup>[1]</sup>,但进一步研究探索萃取效率高、分离效果好、化学与辐照稳定性优良、适用于工业应用的新型萃取剂仍有重要

收稿日期:2013-08-10;修订日期:2013-12-20

作者简介:李 琳(1976—),女,北京人,硕士,助理研究员,放射化学专业

\* 通信联系人:党海军(1966—),男,陕西咸阳人,研究员,放射化学专业,E-mail: danghaijun@nint.ac.cn

的应用价值和学术意义。

硫代膦酸类萃取剂用于萃取锕系和镧系的研究开始于 20 世纪 90 年代,已取得了不少的研究成果,在萃取分离镧锕元素方面有很好的表现,并得到了热实验验证<sup>[2-6]</sup>。西北核技术研究所合成了十余种二烷基二硫代膦酸类化合物,并系统地研究了此类化合物对镧和稀土元素的萃取,对萃取剂化学结构与分离性能之间关系等进行了讨论<sup>[7-11]</sup>。从结构上分析,P 原子上连接的吸电子苯环使得萃取剂分子中的 H 更易解离,萃取能力因而增大,而苯环上接有吸电子基 Cl-,使得二氯苯基二硫代膦酸(DCPDTPA)比起其它硫代膦酸类萃取剂表现得更软一些,有望对锕系元素的萃取具有更好的选择性,如 DCPDTPA 不但可有效地实现镧和稀土元素之间的化学分离,对 Am-Cm 的萃取分离系数也高达 8<sup>[6,11]</sup>。DCPDTPA 具有较好的化学、辐照稳定性以及较低的  $pK_a$  值,适于在较高的酸度和辐照强度下萃取,因而是一种很有前途的萃取剂。但到目前为止,DCPDTPA 对 Pu 和 Np 的萃取行为还未见系统研究。本工作拟研究硝酸钠介质中 DCPDTPA/甲苯体系对 Pu(III) 的萃取行为,并初步探讨萃取机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

二氯苯基二硫代膦酸:采用文献[12]的方法合成纯化,产品经 IR、<sup>1</sup>H NMR、<sup>31</sup>P NMR 谱表征和元素分析,合成的萃取剂即为目标萃取剂。

甲苯,分析纯,天津化学试剂厂,使用前经蒸馏纯化;硝酸钠、亚硝酸钠,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸,优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司;Hisafe3 闪烁液,美国 PE 公司;Dowex1×2 树脂,美国 Sigma 化学公司。

### 1.2 分析仪器

INOVA-400MHz 型超导核磁共振仪,美国 Varian 公司;EQUINOX-55 傅立叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;VarioEL III 元素分析仪,德国艾乐曼元素分析系统公司;WALLAC 1414 型液体闪烁分析仪,美国 PE 公司;PHS-3C 型 pH 计,上海雷磁仪器厂;LD4-2A 型离心机,北京医用离心机厂;ZD-54 数显恒温水浴振荡器,常州国华电器有限公司。

### 1.3 实验方法

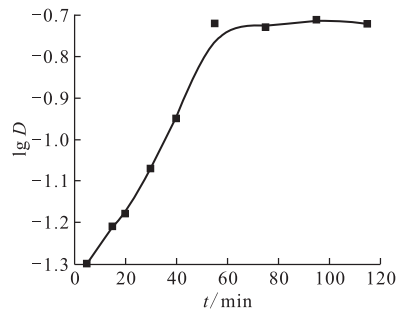
硝酸钚溶液先经 Dowex1×2 树脂纯化除

去<sup>241</sup>Am。在纯化后的硝酸钚溶液中加入适量 0.4 mol/L 氨基磺酸亚铁溶液,室温下反应 20 min,将 Pu 还原成 Pu(III)。以含有示踪量 <sup>239</sup>Pu 的硝酸钠溶液为水相,以等体积的与水相平衡的 DCPDTPA/甲苯溶液为有机相,在设定温度的恒温水浴振荡器中振荡萃取平衡后,离心分相。各取 1 mL 水相和有机相加入 10 mL 闪烁液,用液闪法测量两相计数率,计算萃取分配比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取时间对分配行为的影响

用 0.1 mol/L DCPDTPA/甲苯溶液萃取 Pu(III),lg  $D$  随振荡时间的变化曲线示于图 1。从图 1 可以看出,两相接触约 60 min 可达到萃取平衡,因此后续实验中以 70 min 作为平衡萃取时间。



有机相(Organic phase): 0.1 mol/L DCPDTPA/甲苯(Toluene),  
水相(Aqueous phase): Pu(III) + 1.0 mol/L NaNO<sub>3</sub>;  
pH = 1.99, T = 298 K

图 1 萃取时间对 Pu(III) 萃取分配比的影响

Fig. 1 Dependence of distribution ratio of Pu(III) on extraction time

### 2.2 pH 对分配比的影响

在酸性磷(膦)类萃取剂萃取金属离子过程中,pH 是影响萃取分配比的关键因素。考察了 0.5 mol/L DCPDTPA/甲苯溶液和 0.1 mol/L DCPDTPA/甲苯溶液萃取不同 pH 的水相溶液(离子强度  $I = 1.0$  mol/L NaNO<sub>3</sub>)示踪量 Pu(III),lg  $D$  随平衡 pH 变化的曲线示于图 2。由图 2 可以看出,当萃取剂浓度从 0.1 mol/L 增大至 0.5 mol/L 时,DCPDTPA 对 Pu(III) 的萃取能力增强,但没有明显改变 lg  $D$ -pH 直线的斜率。两条直线的斜率均接近 2,说明 DCPDTPA 可能是通过其分子中含有的两个可电离氢与水溶液中金属离子相互交换而萃取的。故萃取过程为阳离子交换反应,且萃合物中萃取剂分子和中心离子的配位比

不随着萃取剂浓度的变化而变化。

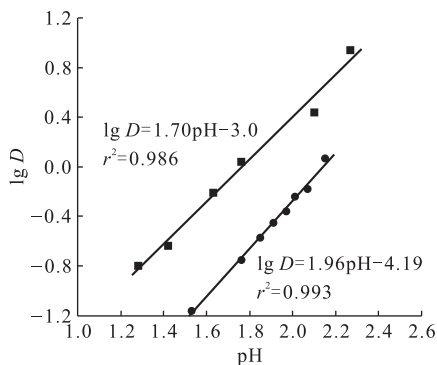


图 2 水相 pH 值对 Pu(III)萃取分配比的影响  
Fig. 2 Dependence of distribution ratio of Pu(III) on pH of aqueous phase

$pH_{1/2}$  ( $pH_{1/2}$  为金属离子 50% 被萃取、即  $D=1$  时的水相 pH 值)反映了酸性萃取剂对不同金属离子的萃取能力大小,  $pH_{1/2}$  值越小,说明萃取剂对这种金属的萃取能力越大。表 1 列出了本工作得到的 DCPDTPA 萃取 Pu(III)的  $pH_{1/2}$  值,并与文献中 DCPDTPA 萃取 Am(III)及 Eu(III)的  $pH_{1/2}$  进行了对比,可以看出,在 pH 相同的硝酸体系中 Pu(III)被优先萃取。

表 1 DCPDTPA 萃取 Pu(III)、Am(III)及 Eu(III)的  $pH_{1/2}$  值

Table 1  $pH_{1/2}$  values for extraction of Pu(III), Am(III) and Eu(III) with DCPDTPA extract

元素 (Elements)	$pH_{1/2}$
Pu(III)	2.15
Am(III)	2.8 <sup>[10]</sup> , 2.54 <sup>[11]</sup>
Eu(III)	2.9 <sup>[10]</sup> , 3.10 <sup>[11]</sup>

锕系元素属硬酸,随着原子序数的增加,离子半径减小,酸的硬度增加,而 DCPDTPA 含软配位原子 S 和 P,因此两者的结合能力随着锕系元素原子序数的增加而减弱。

### 2.3 萃取剂浓度对分配比的影响

用不同浓度的 DCPDTPA/甲苯溶液萃取示踪量 Pu(III),得到  $lg D$  与萃取剂浓度间的关系示于图 3。由图 3 可以看出,随着萃取剂浓度升高,萃取

分配比增大,且  $lg D$  与  $lg c$  呈良好的线性关系,双对数线性关系为  $lg D = 1.77lgc(\text{DCPDTPA}) + 1.16$ ,拟合的斜率接近 2,说明 Pu(III)与 DCPDTPA 可能以 1:2 的方式配合。

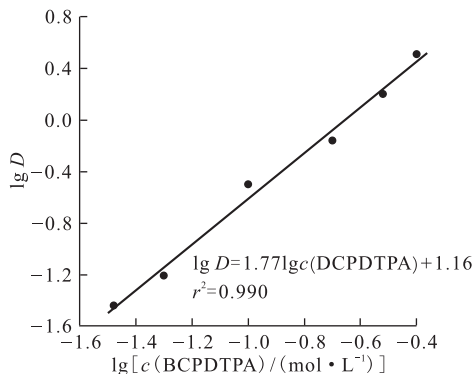


图 3 萃取剂浓度对 Pu(III)萃取分配比的影响  
Fig. 3 Dependence of distribution ratio of Pu(III) on DCPDTPA concentration

### 2.4 NaNO<sub>3</sub> 浓度对分配比的影响

盐析效应是影响溶剂萃取的重要因素之一。盐析剂离子的水化作用会导致水相中的自由水分子数减少,可提高被萃物在水相中的有效浓度,从而增加被萃金属进入有机相的分配比;同时,溶剂化作用等原因使水的介电常数减低,有利于萃合物的形成,萃取率也相应的增大。图 4 给出了水相 NaNO<sub>3</sub> 浓度对 DCPDTPA 萃取 Pu(III)的影响。

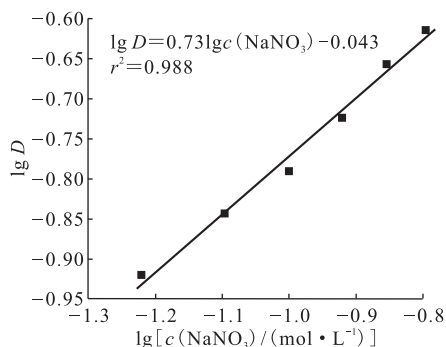
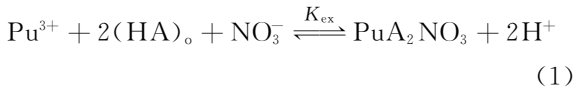


图 4 NaNO<sub>3</sub> 浓度对 Pu(III)萃取分配比的影响  
Fig. 4 Dependence of distribution ratio of Pu(III) on NaNO<sub>3</sub> concentration

响关系。结果表明,加入适量的盐析剂可以提高 DCPDTPA 对 Pu 的萃取率,双对数直线方程为  $\lg D = 0.73 \lg c(\text{NaNO}_3) - 0.043$ ,斜率接近 1。说明在该实验条件下,有 1 个  $\text{NO}_3^-$  作为伴阴离子参加了萃取反应。

## 2.5 萃取机理探索

对 Pu(III) 来说,DCPDTPA 浓度为 0.1 mol/L 时, $\lg D$ -pH 斜率接近 2, $\lg D$ - $\lg c(\text{DCPDTPA})$  斜率接近 2,直线  $\lg D$ - $\lg c(\text{NO}_3^-)$  的斜率接近 1,因此在低酸度时,可能的萃取反应方程为:



Pu(III) 萃取的表观萃取反应平衡常数  $K_{\text{ex}}$  为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c(\text{PuA}_2\text{NO}_3)c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Pu}^{3+})c_o^2(\text{HA})c(\text{NO}_3^-)} \quad (2)$$

Pu(III) 的萃取分配比  $D$  为:

$$D = \frac{c(\text{PuA}_2\text{NO}_3)}{c(\text{Pu}^{3+})Y} \quad (3)$$

其中, $Y = 1 + \beta_1 c(\text{NO}_3^-) + \beta_2 c^2(\text{NO}_3^-) + \beta_3 c^3(\text{NO}_3^-)$ , $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$  为  $\text{Pu}^{3+}$  与  $\text{NO}_3^-$  配合反应的累积稳定常数, $\beta_1 = 5.9$ 、 $\beta_2 = 14.3$ 、 $\beta_3 = 14.4^{[1]}$ 。

由式(2)、(3)得到 Pu(III) 萃取表观反应常数  $K_{\text{ex}}$  为:

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg D - 2\text{pH} - 2\lg c_o(\text{HA}^-) - \lg c(\text{NO}_3^-) + \lg Y \quad (4)$$

由式(4)计算得到,在  $(298.0 \pm 0.2)$  K 下,pH = 1.53~2.15、 $c_o(\text{HA}) = 0.1$  mol/L、 $c(\text{NO}_3^-) = 1.0$  mol/L 的实验条件下,DCPDTPA/甲苯溶液萃取 Pu(III) 的表观反应常数列于表 2。在不同酸度条件下,尽管分配比变化较大,但表观反应常数基本一致, $K_{\text{ex}}$  平均值为  $(0.18 \pm 0.03)$  L/mol,说明式(1)能够反映主要的萃取过程。

本工作获得的 DCPDTPA 萃取 Pu(III) 的机理与 Cyanex 301 萃取剂萃取 Am(III) 和 Eu(III) 的机理有较大差异<sup>[13]</sup>,后者萃取过程的  $\lg D$ -pH 和  $\lg D$ - $\lg c$  的斜率接近金属价态 3,说明  $\text{NO}_3^-$  并不参与萃取反应过程。但也有工作表明,其他二硫代磷酸类萃取剂在萃取三价锕系元素时, $\lg D$  对 pH 和  $\lg c(\text{HA})$  的斜率也低于 3,且斜率值与萃取剂浓度有关<sup>[9,11,14]</sup>。这可能与不同萃取剂的结构变化及其与金属络合过程空间位阻、水相无机阴离子的络合竞争等有关。

表 2 0.1 mol/L DCPDTPA/甲苯溶液萃取 Pu(III) 的表观反应常数

Table 2 Apparent reaction constants for extraction of Pu(III) with 0.1 mol/L DCPDTPA/toluene

T/K	pH	$c(\text{BCPDTPA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg D$	$\lg[K_{\text{ex}}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})]$
298.0±0.2	1.53±0.02	0.100	-1.160±0.013	-0.930±0.024
298.0±0.2	1.76±0.02	0.100	-0.750±0.020	-0.720±0.030
298.0±0.2	1.85±0.02	0.100	-0.569±0.018	-0.719±0.030
298.0±0.2	1.91±0.02	0.100	-0.452±0.020	-0.722±0.030
298.0±0.2	1.97±0.02	0.100	-0.358±0.013	-0.728±0.024
298.0±0.2	2.01±0.02	0.100	-0.244±0.012	-0.714±0.023
298.0±0.2	2.07±0.02	0.100	-0.179±0.012	-0.769±0.023
298.0±0.2	2.15±0.02	0.100	0.070±0.011	-0.680±0.023
283.0±0.2	2.10±0.02	0.100	0.024±0.012	-0.626±0.023
293.0±0.2	2.09±0.02	0.100	-0.034±0.011	-0.664±0.023
303.0±0.2	2.09±0.02	0.100	-0.102±0.011	-0.732±0.023
313.0±0.2	2.07±0.02	0.100	-0.164±0.012	-0.754±0.023
323.0±0.2	2.06±0.02	0.100	-0.245±0.010	-0.815±0.022

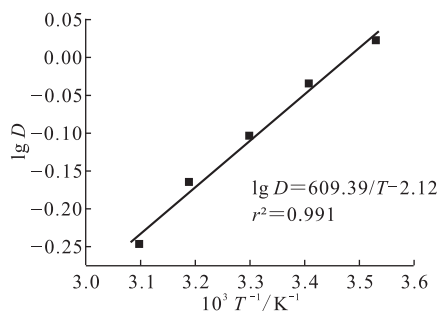
## 2.6 温度对萃取分配比的影响

在 283~323 K 温度范围内测量了 0.1 mol/L DCPDTPA/甲苯- $\text{NaNO}_3$  体系萃取 Pu(III) 的分配比  $D$ ,并计算了不同温度下的表观反应常数(表 2)。可以看出,随着温度升高,Pu(III) 的萃取分配比呈下降趋势,即 DCPDTPA/甲苯溶液萃取

Pu(III) 的反应为放热反应。根据 Vant Hoff 方程:

$$\lg D = -\frac{\Delta H}{2.303R} \times \frac{1}{T} + C \quad (5)$$

以  $\lg D$  对  $1/T$  作图,得到一条线性较好的直线示于图 5,由直线斜率求得萃取反应的  $\Delta H = (-11.7 \pm 0.7)$  kJ/mol。



有机相(Organic phase): 0.1 mol/L DCPDTPA/甲苯(Toluene),  
水相(Aqueous phase): Pu(III) + 1.0 mol/L NaNO<sub>3</sub>; pH = 1.95

图5 温度对Pu(III)萃取分配比的影响

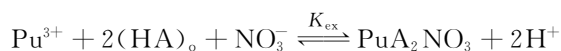
Fig. 5 Dependence of distribution ratio of Pu(III) on temperature

### 3 结论

通过考察萃取时间、温度、萃取剂浓度、水相pH等因素对萃取分配比的影响,研究了硝酸介质中DCPDTPA/甲苯溶液萃取Pu(III)的行为,得到如下主要结论:

(1) DCPDTPA/甲苯溶液对Pu(III)有一定的萃取能力,pH相同的情况下,在硝酸体系中对于Pu<sup>3+</sup>、Am<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>,Pu<sup>3+</sup>被DCPDTPA优先萃取;

(2) DCPDTPA萃取Pu(III)的过程为阳离子交换反应,主要的萃合物形式为PuA<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>,表观萃取反应为:



(3) Pu(III)萃取分配比随温度升高呈下降趋势,表明萃取反应为放热反应,萃取反应焓 $\Delta H = (-11.7 \pm 0.7) \text{ kJ/mol}$ ,298 K时表观萃取反应常数为 $(0.18 \pm 0.03) \text{ L/mol}$ 。

### 参考文献:

[1] 罗文宗,张文清. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1991:61-65,39.  
[2] Zhu Y J. The separation of americium from light lanthanides by Cyanex 301 extraction[J]. Radiochim Acta, 1995, 68(2): 95-98.  
[3] Zhu Y J, Chen J. Separation of americium from fission product lanthanides using Cyanex 301 extraction[J]. Tsinghua Sci Technol, 2001, 6(2): 151-155.

[4] Modolo G, Odoj R. Synergistic selective extraction of actinides(III) over lanthanides from nitric acid using new aromatic diorganylthiophosphinic acids and neutral oranophosphorus compounds[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1999, 17(1): 33-35.  
[5] Peterman D R, Martin L R, Klaehn J R, et al. Selective separation of minor actinides and lanthanides using aromatic dithiophosphinic and phosphinic acid derivatives[J]. Radioanal Nucl Chem, 2009, 282(2): 527-531.  
[6] Modolo G, Kluxen P, Geist A. Demonstration of the LUCA process for the separation of Am(III) from Cm(III), Cf(III), and La(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl) dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)[J]. Radiochim Acta, 2010, 98(4): 193-201.  
[7] Xu Q C, Wu J F, Wang S L, et al. Extraction of Am(III) and Eu(III) with dialkyl-di(or mono)thiophosphinic(or phosphoric) acids[J]. Radioanal Nucl Chem, 2007, 273(1): 235-245.  
[8] Xu Q C, Wu J F, Chang Y Z, et al. Extraction of Am(III) and lanthanides(III) with organo dithiophosphinic acids[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(12): 771-779.  
[9] 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,2000,20(4):243-247.  
[10] 许启初,杨裕生. 二芳基二硫代膦酸对Am(III)和Ln(III)的萃取[J]. 核化学与放射化学,2006,28(4):207-212.  
[11] 邵芸,许启初,周国庆,等. 二氯苯基二硫代膦酸萃取Am<sup>3+</sup>和三价镧系元素的研究[J]. 核化学与放射化学,2001,23(3):68-171.  
[12] 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: 1864-1866.  
[13] Zhu Y J, Chen J, Jiao R Z. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301[J]. Sol Extr Ion Exch, 1996, 14(1): 61-66.  
[14] Bhattacharyya A, Mohapatra P K, Manchanda V K. Solvent extraction and extraction chromatographic separation of Am<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> from nitrate medium using Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2007, 25: 27-39.