

四乙基双三嗪吡啶与二酰胺茛醚在硝酸介质中 对 Am(Ⅲ)/Eu(Ⅲ)的协同萃取

曹石巍^{1,2}, 谈存敏^{1,2,3}, 张 鑫^{1,2,3}, 秦 芝^{1,*}

1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

摘要:以四乙基双三嗪吡啶(C2-BTP)和四种不同链长的 *N,N,N',N'*-四烷基-3-氧-戊二酰胺(酰胺茛醚: DGA)作为萃取剂、1,2-二氯乙烷作为稀释剂,在硝酸体系中研究了对 Am(Ⅲ)和 Eu(Ⅲ)的协同萃取行为。结果表明,长链 DGA 与 C2-BTP 具有良好的协萃效应,在水相酸度为 1.0 mol/L、盐析剂浓度为 1.0 mol/L 时,C2-BTP 与六个碳链 DGA(C6-DGA)的混合萃取剂摩尔比为 3 : 1 时, Am(Ⅲ)和 Eu(Ⅲ)的分配比(*D*)比单独使用 C2-BTP 提高一倍以上, Am(Ⅲ)与 Eu(Ⅲ)的分离因子(SF)最高值约为 21。利用斜率法分别确定了各个 DGA 作为单一萃取剂萃取 Am(Ⅲ)和 Eu(Ⅲ)的平均配位数约为 1.5,表明氯代溶剂可能与 DGA 的配位氧原子发生了相互作用,影响了 DGA 对 Am(Ⅲ)和 Eu(Ⅲ)的配位性能。

关键词:溶剂萃取; 镅钷分离; 三嗪吡啶; 酰胺茛醚; 协同萃取

中图分类号: O652.62 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)05-0274-08

doi: 10.7538/hhx.2016.38.05.0274

Synergistic Extraction of Am(Ⅲ) and Eu(Ⅲ) by Mixture of 2,6-Bis(5,6-Diethyl-1,2,4-Triazin-3-yl)Pyridine and Diglycolamides in Nitric Acid Media

CAO Shi-wei^{1,2}, TAN Cun-min^{1,2,3}, ZHANG Xin^{1,2,3}, QIN Zhi^{1,*}

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. The School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: In the present paper, the synergistic extraction characteristics of 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine(C2-BTP) and diglycolamides(DGA) in 1,2-dichloroethane, for the separation of Am(Ⅲ) and Eu(Ⅲ) from nitric acid media were studied. The results indicate that DGA with long alkyl chains increases the ability of synergistic extraction with C2-BTP. The distribution ratio(*D*) values with mixed extractants are more than twice that with C2-BTP alone, when the molar ratio of C2-BTP to C6-DGA is 3 : 1 in 1.0 mol/L

收稿日期:2016-02-26; 修订日期:2016-05-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11079006);中国科学院战略性先导科技专项(XDA03010402)

作者简介:曹石巍(1989—),男,甘肃临洮人,博士研究生,粒子物理与原子核物理专业(核化学方向)

* 通信联系人:秦 芝(1966—),男,甘肃会宁人,研究员,核化学与放射化学方向,E-mail: qinzi@impcas.ac.cn

HNO₃ and 1.0 mol/L NaNO₃. The highest separation factor(SF) value of Am(III) over Eu(III) is around 21 under given conditions. Slope analyses indicate that the average coordination numbers of Am(III) as well as Eu(III) extracted with DGA alone are determined to be around 1.5, indicating that the donor oxygen of diglycolamide probably interacts with the polar halogenated diluents, which affects the complexing ability for Am(III) and Eu(III).

Key words: solvent extraction; separation of lanthanides and actinides; triazin-3-yl pyridine; diglycolamides; synergistic extraction

核燃料后处理中产生了大量的高放废液,高放废液放射性强、毒性大,它的处理处置是影响核能可持续发展的关键因素,而分离嬗变技术是解决高放废液处理处置最有前景的技术之一。该技术首先通过分离技术将高放废液中长寿命放射性核素分离出来,再通过嬗变技术将长寿命放射性核素转化为短寿命或稳定核素,从而解决高放废液的处理处置问题。加速器驱动的次临界系统(accelerator driven sub-critical system, ADS)是以加速器产生的高能强流质子束轰击靶核产生裂变中子作为外源中子,驱动和维持次临界堆芯中的核嬗变反应,能够将长寿命放射性核素嬗变成短寿命核素或稳定核素,被认为是目前最有效的嬗变技术途径之一^[1-2]。通过 ADS 技术可以将高放废液中分离出来的次锕系元素(MAs)如 Am、Np、Cm 等转变成短寿命或稳定的核素,从而达到嬗变的目的。然而,高放废液中镧系元素的中子吸收截面很高,其含量远大于锕系元素,因此在嬗变之前必须进行锕系元素和镧系元素的分离^[3],提高嬗变的效率。

近年来,用于三价镧系和锕系元素分离的萃取剂主要集中在含有 S 或 N 的软配体类化合物上。在较高酸度的硝酸(>1 mol/L)体系中,众多含 N 配体的萃取剂都被证明对三价镧系和锕系元素有分离效果。其中具有代表性的是 Case 等^[4]率先报道的双三嗪吡啶(BTP)类化合物。其中,四乙基双三嗪吡啶(C2-BTP)作为典型代表,对三价镧系及锕系元素具有较好的分离效果。然而,C2-BTP 在一些有机溶剂中的溶解性不高,萃取容量低,且稳定性和耐酸性较弱^[4],这些缺点降低了 C2-BTP 的实用价值。

二酰胺类醚(N,N,N',N'-四烷基-3-氧-戊二酰胺,DGA)类化合物最早由德国的 Stephan^[5]首先报道并用于金属离子的萃取,并在随后的研究中被作为萃取分离镧系和锕系元素的萃取剂。该类化合物对三价镧系和锕系具有较强的萃取能

力,耐酸性强,在有机溶剂中溶解性好,合成简单,无毒,但选择性差,不易反萃,且在某些体系中易形成三相^[6]。

与单一萃取剂的萃取相比,协同萃取是一种更为有效的方法,它具有萃取效率高、动力学快、萃合物结构稳定等优点^[7]。如果考虑将 C2-BTP 和 DGA 结合进行协同萃取,发挥各自的优点,有可能同时解决上述问题。有关 C2-BTP 与 DGA 协同萃取的研究目前未见报道。本工作拟基于现有文献的基础上合成 C2-BTP^[4]及四种具有不同碳链长度的对称二酰胺类醚(N,N,N',N'-四正丁基-3-氧-戊二酰胺,TBDGA,简称 C4-DGA;N,N,N',N'-四正己基-3-氧-戊二酰胺,THDGA,简称 C6-DGA;N,N,N',N'-四正辛基-3-氧-戊二酰胺,TODGA,简称 C8-DGA;N,N,N',N'-四正癸基-3-氧-戊二酰胺,TDDGA,简称 C10-DGA)^[2,5-6],在硝酸介质中研究 C2-BTP 与 DGA 的混合萃取剂对三价 Am(III)和 Eu(III)的协萃性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

2,2'-氧化二乙酰氯,纯度为 95%,美国 Sigma-Aldrich 公司;二正己胺,纯度为 98%,萨恩化学技术(上海)有限公司;1,2-二氯乙烷,纯度大于 95.0%,东京化成工业株式会社;²⁴¹Am+¹⁵²Eu 示踪剂原液由中国科学院近代物理研究所提供,示踪剂浓度约为 10⁻⁶ mol/L。其余试剂均为分析纯。

GEM-30200-P HPGe-γ 高纯锗探测器,探测效率约 30%,DSPEC-502TM 数字化 γ 谱仪,在 1 332.5 keV 能量分辨率(FWHM)为 1.70 keV,EG&G Ortec 公司;TS-R0-10L/H 型反渗透超纯水机,东莞奇泉水处理设备有限公司;THZ-300C 型恒温培养摇床,上海一恒科学仪器有限公司;XiangYi L600 型低速自动平衡离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;Advance III 400 MHz 核磁

共振谱仪、VERTEX 70 型傅立叶变换红外光谱仪、ESI-四级杆-飞行时间质谱仪, Bruker 公司。

1.2 萃取剂的合成

C2-BTP 依照文献[8]的方法合成, 合成路线示于图 1。

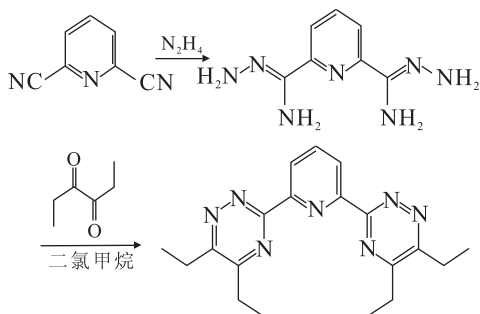


图 1 C2-BTP 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of C2-BTP

DGA 依照文献[9]的一步合成法合成, 合成路线示于图 2。

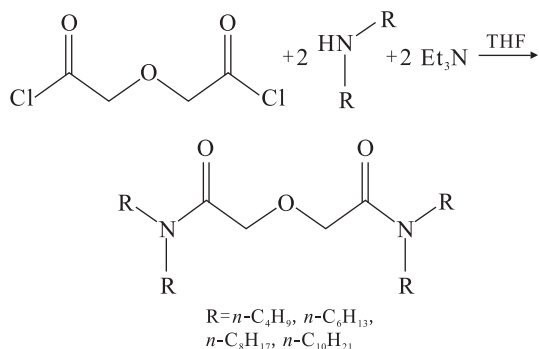


图 2 DGA 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of DGA

在 DGA 的众多合成方法中, 该方法操作简便, 产率高 (>90%), 反应时间短, 且少量杂质可以使用简单方法完全除去^[9]。采用红外 (IR)、核磁 (NMR) 和质谱 (MS) 对上述合成产品进行了表征。¹H NMR 和 ESI-MS 的结果如下。

C4-DGA (δ): 0.982 (12H, t, $-\text{CH}_3$), 1.328 (8H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.515 (8H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.00~3.40 (8H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 4.20~4.30 (4H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)。ESI-MS (m/z): 357.3 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

C6-DGA (δ): 0.882 (12H, t, $-\text{CH}_3$), 1.287 (24H, m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), 1.523 (8H,

m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.00~3.40 (8H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 4.307 (4H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)。ESI-MS (m/z): 469.3 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

C8-DGA (δ): 0.885 (12H, t, $-\text{CH}_3$), 1.273 (40H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), 1.578 (8H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), 3.00~3.40 (8H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 4.20~4.30 (4H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)。ESI-MS (m/z): 581.6 ($\text{M}+\text{H}^+$), 603.5 ($\text{M}+\text{Na}^+$)。

C10-DGA (δ): 0.882 (12H, t, $-\text{CH}_3$), 1.287 (56H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.523 (8H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 3.00~3.40 (8H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 4.20~4.30 (4H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)。ESI-MS (m/z): 693.7 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

C2-BTP (δ): 8.76~8.78 (2H, d), 8.10~8.14 (1H, t), 3.10~3.16 (4H, m), 3.00~3.05 (4H, m), 1.45~1.49 (12H, m)。ESI-MS (m/z): 350.3 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

由 NMR 及 ESI-MS 表征数据可知, 所合成各化合物纯度达到 99%, 满足萃取实验要求。

1.3 萃取实验

分别称取一定质量的 C2-BTP 及 DGA, 用选定的稀释剂稀释定容, 配成 0.1 mol/L 的溶液。取一定量溶液稀释至所需浓度作为有机相。另取一定量的 HNO_3 、 NaNO_3 溶液, 加入含有 $^{241}\text{Am}+^{152}\text{Eu}$ 示踪剂的原液, 用去离子水稀释至所需浓度作为水相。分别取 600 μL 水相和 600 μL 有机相于一次性塑料离心试管, 置于恒温振荡器中, 在 (293 ± 1) K 下以 57 r/min 振荡 60 min 至平衡, 3 000 r/min 离心分相后, 取有机相与水相分别置于 HPGe- γ 探头前进行测量, 在得到的 γ 能谱图中, 分别对 ^{241}Am 、 ^{152}Eu 在 59.5、121.7 keV 处的特征峰进行高斯拟合, 得到有机相和水相对应峰面积 A_o 及 A_w , 以扣去本底 A_b 的峰面积作为两种核素的定量依据。由公式 (1) 计算分配比 (D)。

$$D = \frac{A_o - A_b}{A_w - A_b} \quad (1)$$

Am 与 Eu 的分离因子 SF 由二者 D 值之比得出。

协萃系数 R 为协萃的分配比与单独萃取的分配比加和 (D_s) 的比值^[10], 即:

$$R = \frac{D}{D_s} =$$

$$\frac{D}{D(\text{DGA})x(\text{DGA}) + D(\text{BTP})(1 - x(\text{DGA}))} \quad (2)$$

其中: $D(\text{DGA})$ 为只有 DGA 时的分配比; $D(\text{BTP})$ 为只有 BTP 时的分配比; $x(\text{DGA})$ 为 DGA 在混合萃取剂总浓度中的摩尔百分比。 $R > 1$ 表示协同效应, $R < 1$ 表示反协同效应, $R = 1$ 表示无协同效应。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂的选择

选择了几种常见的稀释剂进行溶解性试验, 并列出了 Kamlet-Taft 所给出的溶剂极性参数 π^* [11-12], 结果列入表 1。其中, π^* 是一个衡量溶剂的极性和极化度的参数, 其值越大, 说明分子间的偶极-偶极相互作用越强, 溶剂的溶解能力也越强 [13]。由表 1 可知, C2-BTP 在极性参数较大的 1, 2-二氯乙烷 ($\pi^* = 0.807$) 和硝基苯 ($\pi^* = 1.029$) 中溶解性较好, 在正辛醇中溶解度较低, 在极性参数小的正己烷 ($\pi^* = -0.081$)、环己烷 ($\pi^* = 0$) 中不溶; 而 DGA 在几种溶剂里均能很好的溶解, 溶解度能够满足萃取实验的要求。本工作选用对两种萃取剂溶解性好的 1, 2-二氯乙烷作为后续实验的稀释剂。

2.2 C2-BTP 和 DGA 的协萃效应

对于该协萃体系, 在相同条件下, 保持萃取剂总浓度不变, 改变 DGA 的摩尔分数, 以 $\lg D$ 对 $x(\text{DGA})$ 作协萃图 [10], 结果示于图 3。为了便于对图 3 中各个萃取体系进行比较, 最好利用协萃系数 R 进行归一化。由图 3 中得到的各个浓度

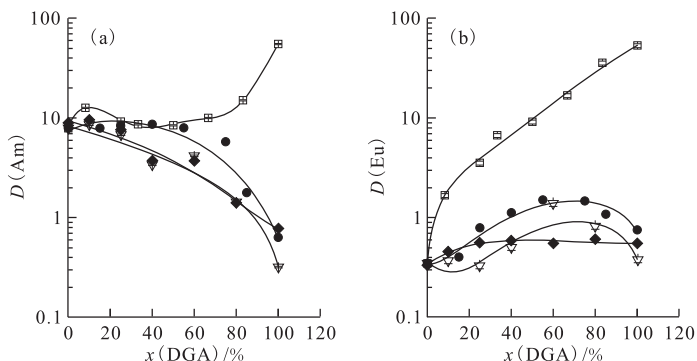
Am(III) 和 Eu(III) 的 D 值计算得到相应的协萃系数 R , 结果示于图 4。

表 1 不同稀释剂中萃取剂的极性参数与溶解性
Table 1 Polarity parameters and solubilities of the extractants in different diluents

溶剂	极性参数 π^* [11-12]	C2-BTP 饱和浓度/ (mol · L ⁻¹)	DGA 饱和浓度/ (mol · L ⁻¹)
正辛醇	-	≈0.01	均大于 0.1
硝基苯	1.029	≈0.1	
正己烷	-0.081	<0.001	
环己烷	0	<0.001	
1,2-二氯乙烷	0.807	>0.1	

从图 4 可以看出, C2-BTP/C4-DGA 在 1.0 mol/L HNO₃ 及 1.0 mol/L NaNO₃ 介质中萃取 Am(III) 和 Eu(III) 时, 对二者均有明显的反协同效应 ($R < 1$), 而 C2-BTP/C8-DGA 对二者具有明显的协同效应 ($R > 1$)。C2-BTP/C6-DGA 和 C2-BTP/C10-DGA 两种体系对 Am(III) 而言, 在低 DGA 浓度下具有协同效应, 在高 DGA 浓度具有反协同效应; 对 Eu(III) 而言, C2-BTP/C6-DGA 在低浓度下无明显协同效应, 在高浓度下有强协同效应; C2-BTP/C10-DGA 则具有弱协同效应。

由于 C2-BTP 的 $D(\text{Am}) > D(\text{Eu})$, DGA 的 $D(\text{Am}) \approx D(\text{Eu})$, 在进行分离实验时, C2-BTP 对分离起主要作用, 故选择对 Am(III) 的 R 值较高, 同时对 Eu(III) 的 R 值较低的体系及相应的萃取剂浓度, 才能在提高 D 值的同时保持良好的选择性。



水相: 1.0 mol/L HNO₃ + 1.0 mol/L NaNO₃ + ²⁴¹Am(III) + ¹⁵²Eu(III), 293 K
□——C4-DGA, ▽——C6-DGA, ●——C8-DGA, ◆——C10-DGA

图 3 C2-BTP/DGA 萃取剂组成对 $D(\text{Am})$ (a) 和 $D(\text{Eu})$ (b) 的影响

Fig. 3 Effect of composition on $D(\text{Am})$ (a) and $D(\text{Eu})$ (b) in C2-BTP/DGA system

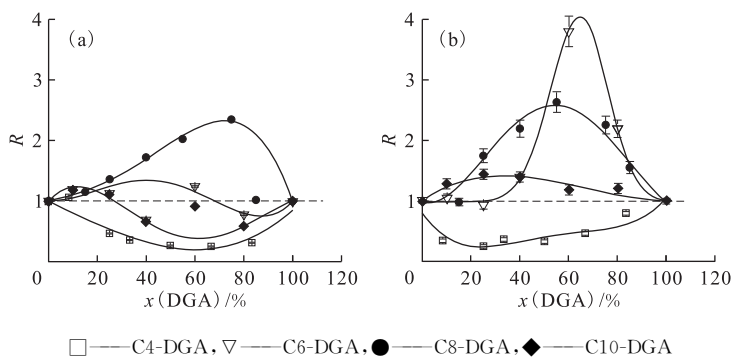


图 4 萃取剂组成对 Am(III) (a) 和 Eu(III) (b) 的协萃系数 R 的影响

Fig. 4 Effect of composition on the synergistic coefficients(R) of Am(III) (a) and Eu(III) (b)

表 2 给出了在 $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 条件下, 两种萃取剂单独及混合使用时的 D 值及 SF 值。通过比较可以看出, 以 C2-BTP 作为萃取剂, C6-DGA 作为协萃剂, 两者摩尔比为 3 : 1 时, $D(\text{Am})$ 和 $D(\text{Eu})$ 值均比单独使用 C2-BTP 时提高一倍以上, 同时保持了 C2-BTP 的高选择性, 表明该体系对 Am(III)

和 Eu(III) 的萃取分离效果最佳。因此, 加入特定的链长及较低浓度的 DGA, 有助于改善 C2-BTP 的萃取性能, 同时保持良好的选择性; 加入较高浓度长链 DGA, 可以使分配比适当降低。选择合适碳链长度和合适浓度的 DGA, 不仅可以保证对镧系元素的萃取率, 也可以改善负载有机相中三价镧系和铀系的反萃效果^[14]。

表 2 加入不同萃取剂后 Am(III) 与 Eu(III) 的 D 值及 SF 值对比

Table 2 Distribution ratios and SF values of Am(III) and Eu(III) with different extractants

$c(\text{C2-BTP})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{DGA})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$D(\text{Am})$	$D(\text{Eu})$	SF(Am/Eu)
20	0	3.3	0.13	25
0	20(C4)	56	54	1.0
0	20(C6)	0.32	0.38	0.84
0	20(C8)	0.63	0.76	0.84
0	20(C10)	0.78	0.91	0.86
15	5(C4)	7.4	2.3	3.2
15	5(C6)	6.9	0.33	21
15	5(C8)	8.8	0.79	11
15	5(C10)	6.1	0.56	11

注: 水相: $1.0 \text{ mol/L HNO}_3 + 1.0 \text{ mol/L NaNO}_3 + {}^{241}\text{Am(III)} + {}^{152}\text{Eu(III)}$, 293 K

2.3 水相初始酸度对分配比的影响

在恒温(293 ± 1) K 条件下, 考察了不同体系下酸度对 Am(III) 和 Eu(III) 分配比的影响。结果示于图 5。由图 5 可知, C2-BTP/C4-DGA 表现出与其它三种体系不同的行为: 在相同条件下, 该体系对两种金属离子的萃取能力高于其他三种长链萃取剂, 且随着酸浓度的增大, 其对 Am(III) 和 Eu(III) 的 D 值均在酸度为 2.0 mol/L 附近达到峰值, 而后呈现非常缓慢下降的趋势。C6-DGA、

C8-DGA 和 C10-DGA 分别和 C2-BTP 对 Am(III) 及 Eu(III) 的萃取能力随硝酸浓度的变化趋势相似; 其中 Am(III) 分配比随着硝酸浓度的增加先表现出增大的趋势, 三种体系分别在酸度为 1.0 、 1.5 、 2.0 mol/L 附近达到峰值, 随后出现明显下降, 下降原因可能是 C2-BTP 发生不同程度的酸解, 造成自由 C2-BTP 配体浓度降低所致^[8]; 对 Eu(III) 而言, 由于酸度的增加导致 C2-BTP 的酸解程度增加, DGA 对 Eu(III) 的萃取效果逐渐增

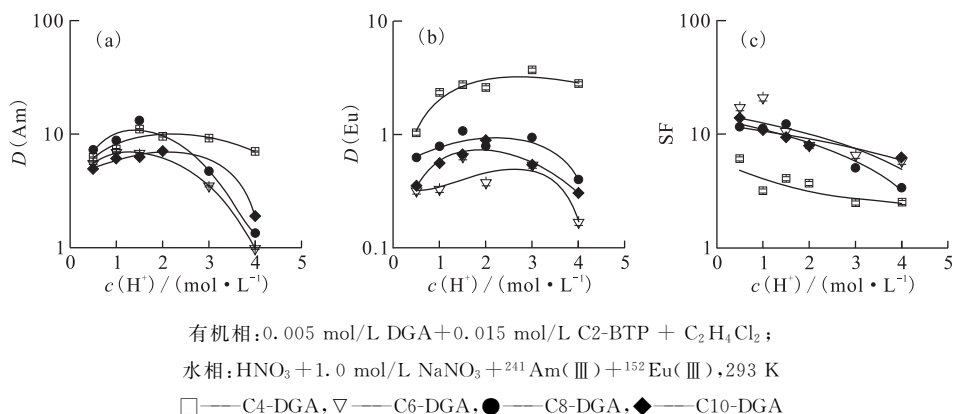


图 5 水相初始酸度对 C2-BTP/DGA 体系 $D(\text{Am})$ (a)、 $D(\text{Eu})$ (b) 及 SF(c) 的影响
Fig. 5 Effect of initial nitric acid concentration on the distribution ratios of Am(a), Eu(b) and the separation factor(SF)(c) in C2-BTP/DGA system

强,三种体系最高 D 值对应的酸浓度分别出现在 2.5、2.0、1.5 mol/L 附近。从分离因子来看,四种体系的 SF 值均随着酸度的增加而减小,其中 C2-BTP/C4-DGA 的 SF 值明显小于其它体系,而另外三个体系中,随着链长的增加,萃取 Am(III) 的最佳酸度得到提高,而萃取 Eu(III) 的最佳酸度降低。

此外,受空间位阻效应的影响,仅有 DGA 存在时,金属离子的 D 值随着 DGA 碳链长度的增加而逐渐减小^[9];而从实验现象来看,协萃体系中 C4-DGA 对应的 D 值明显大于其它三者,碳链长度为 6、8、10 的 DGA 对应协萃体系对这一规律并非严格符合,C8-DGA 对应的 D 值略高于另外二者,并且 Am(III) 的 D 值大小次序随着酸度的增加而出现交叉,说明 DGA 链长不仅影响与金属离子的配位,还影响其与 C2-BTP 之间的相互作用,如两种萃取剂之间在不同条件(酸度、金属离子浓度等)下的协同与竞争效应,以及两种萃取剂加合物和三元萃合物的生成及稳定性^[15]。

综上所述,短链的 C4-DGA 的加入有助于 Am(III) 与 Eu(III) 的共萃取,但会降低选择性;长链 DGA 的加入则有助于提高 C2-BTP 对 Am(III) 和 Eu(III) 的分配比,同时能够有效地将二者分离。

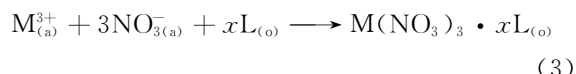
2.4 盐析剂浓度对分配比的影响

盐析剂对萃取过程具有一定的影响。本实验中选取 NaNO_3 作为盐析剂,考察了其对两种金属离子的分配比的影响,结果示于图 6。由图 6 可以看出,在 NaNO_3 浓度从 0.5 mol/L 增加到 3.0 mol/L 的过程中,两种金属离子的分配比呈现缓慢增大的趋势。这是因为,一方面, Na^+ 的存在减弱了被萃离子的水合作用,增加了被萃离子

的有效浓度,提高了萃取剂对金属离子的萃取;另一方面, NO_3^- 浓度的增加使得萃取反应的反应物浓度增大,有利于萃取反应的进行,因此分配比有所增加^[16]。

2.5 DGA 在 1,2-二氯乙烷/ HNO_3 体系中单独萃取 Am(III) 和 Eu(III) 的机制

DGA 萃取 Am(III) 及三价镧系元素的反应为^[14]:



式中: $\text{M}=\text{Am}, \text{Eu}; \text{L}=\text{DGA}; \text{a},$ 水相; $\text{o},$ 有机相。

萃取反应的平衡常数 K_{ex} 计算如式(4)。

$$K_{\text{ex}} = \frac{c_{\text{o}}(\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{L})}{c_{\text{a}}(\text{M}^{3+})c_{\text{a}}^3(\text{NO}_3^-)c_{\text{o}}^x(\text{L})} \quad (4)$$

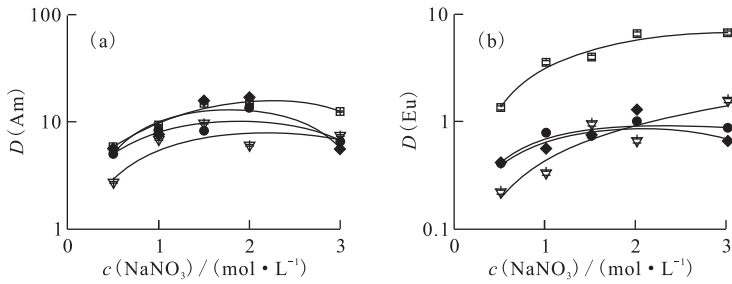
分配比 D 可表示为式(5)、(6)。

$$D = \frac{c_{\text{o}}(\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{L})}{c_{\text{a}}(\text{M}^{3+})} = K_{\text{ex}}c_{\text{a}}^3(\text{NO}_3^-)c_{\text{o}}^x(\text{L}) \quad (5)$$

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + 3\lg c_{\text{a}}(\text{NO}_3^-) + x\lg c_{\text{o}}(\text{L}) \quad (6)$$

根据式(6),在给定条件下,由 $\lg D$ 与 $\lg c_{\text{o}}(\text{L})$ 的关系可拟合得到 DGA 与 M^{3+} 的萃合比 x 。在仅有 DGA 存在时,考察了 Am(III) 和 Eu(III) 的 D 值随着萃取剂浓度变化关系,结果示于图 7。由图 7 可知,随着 DGA 浓度的增加,Am(III) 和 Eu(III) 的 D 值均增加, $\lg D$ 与 $\lg c_{\text{o}}(\text{L})$ 呈线性关系,直线斜率均约为 1.5,表明在 1,2-二氯乙烷体系中,DGA 与 Am(III) 及 Eu(III) 并不是简单的单分子三齿配位。

文献[14]报道了以正十二烷为稀释剂时 C8-DGA 从硝酸介质中萃取 Am(III) 和三价镧系元



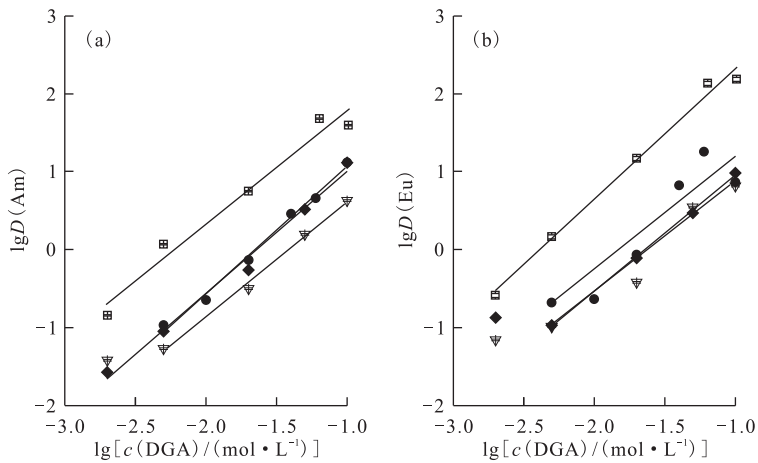
有机相: 0.005 mol/L DGA + 0.015 mol/L C2-BTP + C₂H₄Cl₂;

水相: 1.0 mol/L HNO₃ + NaNO₃ + ²⁴¹Am(III) + ¹⁵²Eu(III), 293 K

□—C4-DGA, ▽—C6-DGA, ●—C8-DGA, ◆—C10-DGA

图 6 水相盐析剂浓度对 C2-BTP/DGA 体系 $D(\text{Am})$ (a) 和 $D(\text{Eu})$ (b) 的影响

Fig. 6 Effect of salting-out agent concentration on the distribution ratios of Am(a) and Eu(b) with C2-BTP/DGA



有机相: DGA + C₂H₄Cl₂;

水相: 1.0 mol/L HNO₃ + 1.0 mol/L NaNO₃ + ²⁴¹Am(III) + ¹⁵²Eu(III), 293 K

(a): □—C4-DGA, $y = (1.46 \pm 0.14)x + (3.24 \pm 0.27)$, $r^2 = 0.9621$;

▽—C6-DGA, $y = (1.48 \pm 0.68)x + (2.09 \pm 0.11)$, $r^2 = 0.9937$;

●—C8-DGA, $y = (1.63 \pm 0.07)x + (2.70 \pm 0.12)$, $r^2 = 0.9906$;

◆—C10-DGA, $y = (1.56 \pm 0.09)x + (2.57 \pm 0.18)$, $r^2 = 0.9863$;

(b): □—C4-DGA, $y = (1.68 \pm 0.09)x + (4.00 \pm 0.16)$, $r^2 = 0.9896$;

▽—C6-DGA, $y = (1.42 \pm 0.12)x + (2.30 \pm 0.20)$, $r^2 = 0.9854$;

●—C8-DGA, $y = (1.45 \pm 0.34)x + (2.65 \pm 0.55)$, $r^2 = 0.8081$;

◆—C10-DGA, $y = (1.49 \pm 0.37)x + (2.44 \pm 0.06)$, $r^2 = 0.9981$

图 7 DGA 浓度对 $D(\text{Am})$ (a) 和 $D(\text{Eu})$ (b) 的影响

Fig. 7 Dependence of the distribution ratios of Am(a) and Eu(b) on DGA concentration

素的萃合比均为 3。文献[11]报道了正十二烷及苯作为稀释剂时, C8-DGA 从 1.0 ~ 5.0 mol/L HNO₃ 中萃取 Am(III) 及 Eu(III) 的萃合比在 2.9~3.9 之间。文献[17]报道了 C8-DGA 在不同稀释剂中 $\lg D(\text{Am})$ 对 $\lg c(\text{C8-DGA})$ 的直线斜率随着不同稀释剂介电常数的增大而减小, 并指出在氯代和芳香类稀释剂(如 1,2-二氯乙烷, 甲

苯)中, 稀释剂会与 DGA 的配位氧原子发生相互作用, 导致自由配体的浓度降低, 相应萃合比从 3.68 下降至 1.76, 且 $D(\text{Am})$ 也有所下降。本实验结果与文献[17]的结果符合较好。

在使用斜率法进一步研究协萃机理和萃合物组成时发现, DGA 和 C2-BTP 两种萃取剂同时使用时, 固定其中一种萃取剂浓度 $c(\text{A})$, 改变另外

一种萃取剂浓度 $c(B)$, 得到的 $\lg D$ 对 $\lg c(B)$ 的关系并非简单直线, 这表明协萃过程中不仅生成了两种萃取剂各自的配合物, 而且产生了含两种萃取剂的加合物以及它们和金属离子形成的三元配合物^[15], 同时两种萃取剂之间还可能存在着相互作用^[10]。协萃剂的加入增加了萃取体系的复杂性, 有关该协萃体系萃合物结构及萃取机理方面, 还需深入的研究。

3 结 论

研究了四种不同链长的 DGA 与 C2-BTP 在以 1,2-二氯乙烷作为稀释剂时, 从硝酸体系中协萃分离 Am(III) 和 Eu(III) 的性能。得到以下结论:

(1) 不同碳链长度的 DGA 对 C2-BTP 萃取 Am(III) 和 Eu(III) 会产生协同效应和反协同效应;

(2) 选取 C2-BTP 作为萃取剂, C6-DGA 作为协萃剂组成的协萃体系具有最佳正协同效应, 可以提高 C2-BTP 对 Am(III) 和 Eu(III) 的萃取能力, 保持 C2-BTP 对 Am(III) 和 Eu(III) 的分离效果, 还可改善负载有机相中三价镧系和铈系的反萃性能;

(3) 1,2-二氯乙烷作为稀释剂时, 由于存在稀释剂与萃取剂氧原子的相互作用, 影响了 DGA 与 Am(III) 及 Eu(III) 的配位性能。

参考文献:

[1] 詹文龙, 徐珊珊. 未来先进核裂变能: ADS 嬗变系统[J]. 中国科学院院刊, 2012, 27(3): 375-381.

[2] 田国新. 高放废液中铈系离子分离研究进展 I: 二酰胺类醚与铈系离子的配位化学[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 276-285.

[3] Maria T M, Amparo G E, Jorge S Q, et al. Synthesis of pre-organized bisdiglycolamides (BisDGA) and study of their extraction properties for actinides(III) and lanthanides(III) [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2009, 27(2): 107-131.

[4] Case F H. The preparation of 2,4- and 2,6-bis-triazinyl and triazolanyl derivatives of pyridine[J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1971, 8(6): 1043-1046.

[5] Stephan H, Gloe K, Beger J, et al. Liquid-liquid

extraction of metal ions with amido podands [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1991, 9(3): 459-469.

- [6] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2001, 19(1): 91-103.
- [7] 张灿. 盐酸介质下酸性磷(膦)类萃取剂对稀土元素的协同萃取机理研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014.
- [8] 张鑫. 离子液体中 C2-BTP 对 Am(III) 和 Eu(III) 的萃取分离研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [9] Ansari S A, Pathak P, Mohapatra P K, et al. Chemistry of diglycolamides: promising extractants for actinide partitioning [J]. Chemical Reviews, 2011, 112(3): 1751-1772.
- [10] 徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 等. 核燃料萃取的化学(I): 螯合与中性络合协同萃取 [J]. 原子能科学技术, 1963, 5(7): 487-508.
- [11] Mowafy E A, Aly H F. Synthesis of some N, N, N', N'-tetraalkyl-3-oxa-pentane-1, 5-diamide and their applications in solvent extraction [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2007, 25(2): 205-224.
- [12] Kamlet M J, Abboud J L, Taft R W. The solvatochromic comparison method 6: the pi.* scale of solvent polarities [J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(18): 6027-6038.
- [13] Nakamura T, Miyake C. Extraction of lanthanide(III) and uranyl(VI) from nitric acid solution by N, N'-dimethyl-N, N'-dibutylmalonamide [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(13): 253-273.
- [14] 朱文彬, 叶国安, 李峰峰. TODGA-DHOA 体系萃取金属离子 III: 对 Am(III) 和三价镧系离子的萃取 [J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(1): 24-33.
- [15] Muller J M, Berthon C, Coustou L, et al. Extraction of lanthanides(III) by a mixture of a malonamide and a dialkyl phosphoric acid [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2016, 34(2): 141-160.
- [16] 胡佩卓. 酰胺类萃取剂和氮杂冠醚对 U(VI), Th(IV) 和 Sr(II) 的萃取性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.
- [17] Ansari S A, Pathak P N, Manchanda V K, et al. N, N, N', N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA): a promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste (HLW) [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2005, 23(4): 463-479.