

双-丁二酰胺萃取剂对硝酸体系中 Th(IV) 的萃取

张 芳¹, 黄清钢², 吴 强¹, 付 轩¹, 严则义^{1,*}

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

摘要: 研究了双-丁二酰胺萃取剂的合成及其对硝酸介质中 Th(IV) 离子的萃取行为。从简单的原料出发, 合成了新型的多官能团的双-丁二酰胺萃取剂, 并以其为萃取剂、二甲苯为稀释剂, 考察了水相中硝酸浓度、萃取剂浓度、盐析剂浓度等因素对 Th(IV) 离子分配比的影响。利用斜率分析方法提出了双-丁二酰胺萃取剂萃取 Th(IV) 的萃取机理。利用该萃取剂对比萃取了钍及镭离子, 得到了高达 166.6 的分离因子。

关键词: 双-丁二酰胺; 萃取; Th(IV); Eu(III); 硝酸

中图分类号: TL22 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)04-0386-05

doi: 10.7538/hhx.2019.41.04.0386

Extraction of Th(IV) in Nitric Acid Solution Using Bis-Succinamide as Extractant

ZHANG Fang¹, HUANG Qing-gang², WU Qiang¹, FU Xuan¹, YAN Ze-yi^{1,*}

1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

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

Abstract: Three extractants containing bis-succinamide(BisSCA) skeleton have been synthesized and identified by NMR and HRMS. The extraction behavior of Th(IV) using the present extractants was evaluated in nitric acid solution. The dependence of the extraction distribution ratios on the concentrations of aqueous nitric acid, extractant and salting-out agent was investigated. Slope analysis suggests the formation of major mono-solvated species between Th(IV) and BisSCA. The comparative extraction of Th(IV) and Eu(III) demonstrates that the excellent separation factor is obtained in 166.6.

Key words: bis-succinamide; extraction; Th(IV); Eu(III); nitric acid

钍是一种潜在的核燃料, 因为²³²Th能通过吸收慢中子转化为²³³U^[1]。钍通常与稀土元素联系在一起, 稀土元素是先进材料和高新技术产业的重要元素^[2-3]。例如, 稀土矿石, 如独居石和氟碳石可能含有钍。因此, 为了消除由钍导致的放射

性污染及充分地利用稀土元素, 钍和稀土离子的萃取分离受到了广泛的关注。

溶剂萃取法具有操作简单、分离效率高、设备简单等优点, 是工业上分离钍离子的主要技术^[4-7]。各种萃取剂, 如酰胺、中性有机磷和酸性

收稿日期: 2019-01-29; **修订日期:** 2019-05-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21471072)

作者简介: 张 芳(1995—), 女, 青海西宁人, 硕士研究生, 核燃料循环专业, E-mail: zhangf2017@lzu.edu.cn

*** 通信联系人:** 严则义(1971—), 男, 甘肃武威人, 博士, 教授, 核燃料循环专业, E-mail: yanzeyi@lzu.edu.cn

有机磷化合物已经被用于钍和稀土元素的萃取分离。例如 Gupta 等^[8]报道了 Cyanex923 在钍和镧分离中的潜在应用, Wang 等^[9]讨论了在硝酸盐介质中用乙基己基磷酸单-2-乙基己酯(di-(2-ethylhexyl) 2-ethylhexyl phosphonate, DEHEHP)法制备高纯度钍。

然而,这些萃取剂也有一些缺点,如 Cyanex923 价格昂贵,伯胺形成的络合物复杂,DEHEHP萃取剂反萃时需要较高的酸度。因此,探索一些更高效的萃取剂仍然是一个挑战。在之前的工作中,已经合成了一系列双-丁二酰胺萃取剂,用于铀酰离子的提取和分离^[10]。这些萃取剂是由乙二胺作为链接桥,将丁二酰胺连接在一起,对铀酰离子表现出良好的萃取能力。但由于中间的酰胺官能团的 N 原子上,未完全被取代, N 原子未能充分发挥配位效应。基于以前的工作^[10], 本工作设计利用二乙基取代的乙二胺作为连接桥,合成一系列新的用于萃取钍的双-丁二酰胺萃取剂,由于氮原子被烷基完全取代,因此该萃取剂被设想对金属离子具有更强的络合能力。本工作拟研究不同稀释剂、水相硝酸浓度、萃取剂浓度、盐析剂浓度等因素对该萃取剂萃取 Th(IV) 的影响,并利用斜率分析方法分析双-丁二酰胺萃取剂萃取 Th(IV) 的萃取机理,同样考察双-丁二酰胺萃取钍和稀土元素的选择性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丁二酸酐、二正丁胺、二正己胺、二正辛胺、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N' -二乙基乙二胺、 Lu_2O_3 , 均为分析纯, 购自北京百灵威科技有限公司; 合成及萃取所用溶剂为市售分析纯试剂; 双-丁二酰胺萃取剂依照文献^[10]合成, 分子结构经核磁共振¹H 及¹³C 确定, 纯度由高分辨质谱鉴定。所合成萃取剂的结构示于图 1。

IS-RDD3 恒温振荡器, 美国精骐 (Crystal); TG18M 高速离心机, 长沙平凡仪器仪表有限公司; 723N 紫外可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; JNM-ECS 400M 核磁共振仪, 日本电子株式会社 (JEOL); Esquire 6000 高分辨质谱 (HRMS), 德国 Bruker 公司; 5100 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 安捷伦科技有限公

司; RE-1000 旋转蒸发仪、SZ-93 自动双重纯水蒸馏器, 上海亚荣生化仪器厂。

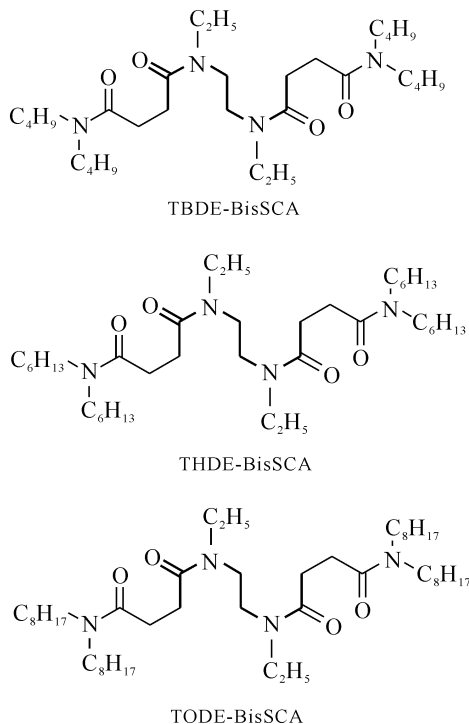


图 1 合成的双-丁二酰胺萃取剂结构

Fig. 1 Structure of synthesized BisSCA extractants

1.2 实验方法

萃取实验在室温 25 ℃ 下进行, 温度变化小于 1 ℃。萃取在具塞萃取管中进行, 将一定体积溶有 Th(IV) 或镧系金属离子的硝酸溶液与不同浓度双-丁二酰胺萃取剂的有机稀释剂溶液按 1 : 1 的体积比混合, 在恒温振荡器上振荡 30 min (预先确定) 达到萃取平衡后, 在 5 000 r/min 下离心 10 min 使有机相和水相分离。用 ICP-OES 测定水相中金属离子的剩余浓度。由差减法计算出分配比, 进而计算出分离因子 (SF) (式 (1)、(2))。

$$D = \frac{c_0 - c}{c} \quad (1)$$

$$\text{SF} = \frac{D(\text{Th(IV)})}{D(\text{Eu(III)})} \quad (2)$$

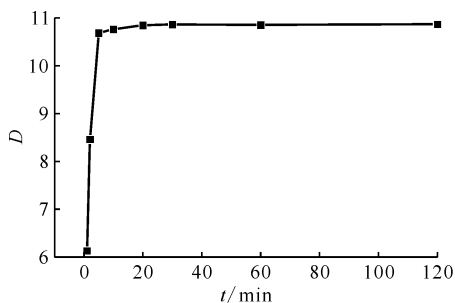
式中: c_0 为水相中金属离子的初始浓度; c 为萃取后水相中金属离子的剩余浓度; $D(\text{Th(IV)})$ 为钍离子的分配比; $D(\text{Eu(III)})$ 为铕离子的分配比。

2 结果与讨论

2.1 萃取平衡时间

为准确了解双-丁二酰胺萃取钍离子时达到

萃取平衡的所需时间,在四氯化碳稀释剂中研究了其从水相萃取钍离子的平衡时间,结果示于图2。由图2可知,在20 min后,萃取基本已达到平衡。为确保在所有使用的稀释剂中,萃取实验均达到平衡,后续研究的萃取平衡时间均延长至30 min。

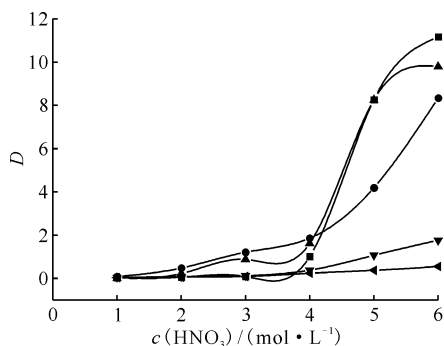


有机相萃取剂浓度为 0.05 mol/L,
 $c_{0,aq}(\text{Th(IV)}) = 4.722 \times 10^{-4}$ mol/L,
 $c_0(\text{HNO}_3) = 6$ mol/L, 相比为 1:1

图2 TBDE-BisSCA 萃取 Th(IV) 平衡时间
 Fig. 2 Relationship between distribution ratios of Th(IV) with extraction contacting time

2.2 稀释剂对萃取的影响

通常来说,在不同类型的稀释剂中萃取效果不同,为了考察双-丁二酰胺萃取剂的萃取性能,首先选取 TBDE-BisSCA 作为萃取剂,分别以氯仿、四氯化碳、甲苯、二甲苯和正癸醇作为稀释剂,萃取结果示于图3。由图3可知:对以上所有稀释剂,分配比均随酸度的增加而升高,高酸度下得



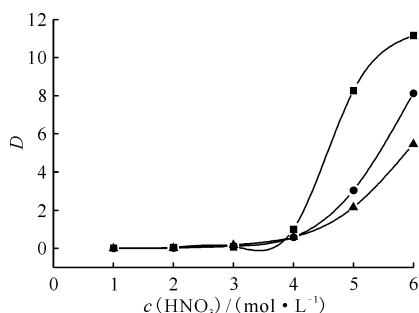
$c(\text{TBDE-BisSCA}) = 0.05$ mol/L,
 $c_{0,aq}(\text{Th(IV)}) = 4.722 \times 10^{-4}$ mol/L, 相比 1:1
 ■——二甲苯, ●——甲苯, ▲—— CCl_4 ,
 ▼——氯仿, ◀——正癸醇

图3 不同稀释剂对 Th(IV) 分配比的影响
 Fig. 3 Effect of diluents on extraction of Th(IV) in nitric acid solution

到了更大的分配比。高酸度(6 mol/L HNO_3)下,二甲苯显示了最好的萃取效果,其次是四氯化碳、甲苯,但当正癸醇作稀释剂时,在实验酸度下萃取效果皆不理想。值得注意的是,在预试验中,同样考察了烷烃类稀释剂,结果发现,萃取剂在其中溶解度较小,不适合作为双-丁二酰胺萃取剂的稀释剂。基于最好的分配比,在后续的实验,选择二甲苯作为稀释剂。

2.3 萃取剂对萃取的影响

基于优化的二甲苯稀释剂,研究了3种不同端基取代的双-丁二酰胺萃取钍的性能,结果示于图4。由图4可知:TBDE-BisSCA、THDE-BisSCA、TODE-BisSCA 3种萃取剂萃取钍的能力均随酸度的增加而增强;在1.0~4.0 mol/L的酸度范围内,萃取分配比均较低,而在高酸度下,萃取能力迅速增加。3种萃取剂在高酸度体系中,萃取能力跟取代基的位阻效应密切相关,更小的取代基展示了更好的萃取性能。萃取能力由大到小依次为:TBDE-BisSCA > THDE-BisSCA > TODE-BisSCA。依据上述结果,选取 TBDE-BisSCA 作为萃取剂进行后续的研究。



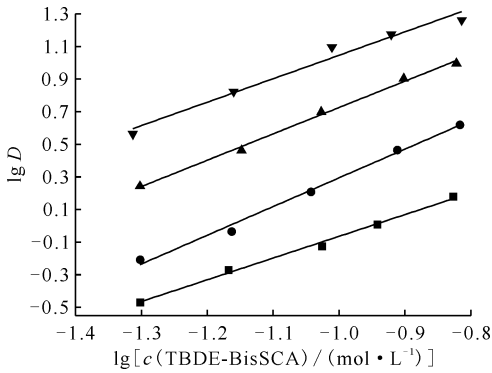
萃取剂浓度为 0.05 mol/L,
 $c_{0,aq}(\text{Th(IV)}) = 4.722 \times 10^{-4}$ mol/L, 相比 1:1
 ■——TBDE-BisSCA, ●——THDE-BisSCA,
 ▲——TODE-BisSCA

图4 不同萃取剂对 Th(IV) 分配比的影响
 Fig. 4 Effect of different extractants on extraction of Th(IV) in nitric acid solution

2.4 盐析剂对萃取的影响

盐析剂在萃取过程中起着重要的作用。在硝酸体系中, NaNO_3 是最常用的盐析剂。为了解 NaNO_3 对双-丁二酰胺萃取剂的影响,通过在体系中加入不同浓度的硝酸钠,考察萃取分配比随萃取剂浓度的变化情况,结果示于图5。由图5可知:加入 NaNO_3 会强化萃取剂的萃取能力,加

入的量越大,萃取效果越好,这表明 NO_3^- 参与了萃取反应。在 3 mol/L 硝酸体系中,加入 NaNO_3 浓度分别为 1、2、3 mol/L 时,与未加入 NaNO_3 时比较,分配比大幅提高,增加了 1 个数量级,表明在现在的萃取体系中, NaNO_3 是较好的盐析剂。



稀释剂为二甲苯, $c_{0,\text{aq}}(\text{Th(IV)}) = 4.722 \times 10^{-4}$ mol/L, 相比 1 : 1, $c(\text{HNO}_3) = 3$ mol/L

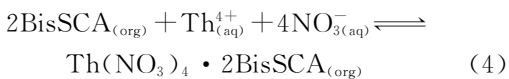
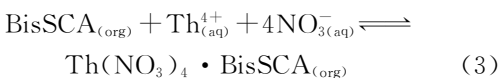
$c(\text{NaNO}_3)$, mol/L: ■——0, $y = 1.3341x + 1.2702, r^2 = 0.9938$;
●——1, $y = 1.7628x + 2.0577, r^2 = 0.9915$;
▲——2, $y = 1.6180x + 2.3444, r^2 = 0.9947$;
▼——3, $y = 1.4397x + 2.4865, r^2 = 0.9662$

图 5 NaNO_3 浓度对 Th(IV) 分配比的影响
Fig. 5 Dependence of distribution ratios of Th(IV) on NaNO_3 concentration

2.5 萃取机理

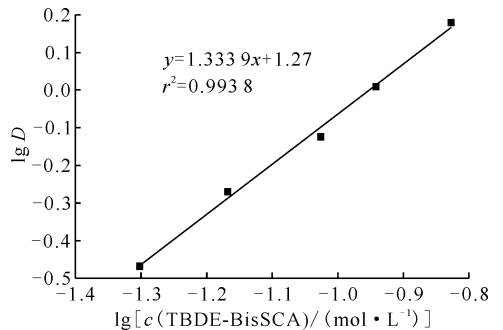
为进一步明确双-丁二酰胺萃取 Th(IV) 的萃取机理,研究了不同浓度 TBDE-BisSCA 对萃取钍的影响, TBDE-BisSCA 的浓度范围为 0.05~0.15 mol/L。将得到的数据进行 $\lg c$ - $\lg D$ 斜率分析,结果示于图 6。由图 6 可知,随着萃取剂浓度的增加,其萃取钍的能力也不断增强。线性拟合得到的方程斜率值约为 1.33,这表明 TBDE-BisSCA 萃取钍离子形成的不是单一的萃合物。基于斜率分析,其萃合物为两种,一种 TBDE-BisSCA 对钍的比值为 1 : 1,另一种为 2 : 1。与萃取铀酰相比,萃取钍生成的 1 : 1 萃合物为主要产物^[10]。

基于 TBDE-BisSCA 萃取的斜率分析数据,可以推测, BisSCA 萃取钍离子的机理属于中性络合萃取,萃取方程可以假定为式(3)、(4)。



其中方程(3)为主要配位络合反应,方程(4)

为次要配位络合反应。



稀释剂为二甲苯, $c_{0,\text{aq}}(\text{Th(IV)}) = 4.722 \times 10^{-4}$ mol/L, 相比 1 : 1, $c(\text{HNO}_3) = 3$ mol/L

图 6 TBDE-BisSCA 浓度对 Th(IV) 分配比的影响
Fig. 6 Dependence of distribution ratios of Th(IV) on TBDE-BisSCA concentration

2.6 Th(IV) 和 Eu(III) 分配比的比较

为考察该类萃取剂用于钍及稀土元素分离的前景,对比研究了 TBDE-BisSCA、THDE-BisSCA、TODE-BisSCA 3 种萃取剂在二甲苯中对钍的萃取。把 Eu(III) 作为稀土金属离子的代表,考察双-丁二酰胺用于钍及稀土分离的可能性,结果示于图 7。由图 7 可知,3 种双-丁二酰胺萃取 Eu(III) 的能力均很弱,随酸度的增加,分配比大体上呈现轻微的下降。在 6 mol/L 酸度下,3 种萃取剂萃取 Eu(III) 的能力最弱,分配比最低。

水相中酸度为 1.0~6.0 mol/L 时 Th(IV) 与 Eu(III) 的分离因子列入表 1。从表 1 可以看出:

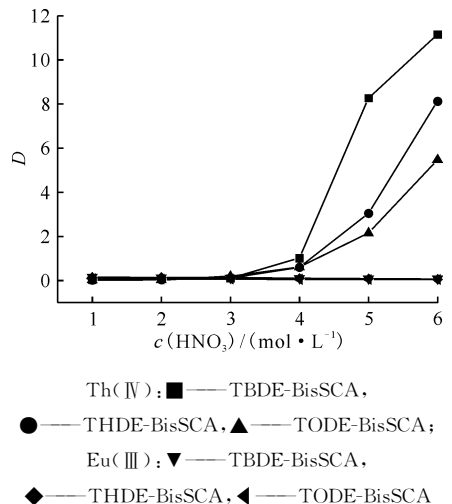


图 7 不同酸度下 Th(IV)、Eu(III) 分配比的比较
Fig. 7 Comparative extraction of Th(IV) and Eu(III) ions using BisSCAs in nitric acid solution

Th(Ⅳ)对 Eu(Ⅲ)的分离因子随着水相酸度的增加而增加;在酸度为 6.0 mol/L 时,以上 3 种双-丁二酰胺萃取剂均得到了最高的分离因子。对比三种萃取剂, TBDE-BisSCA 的分离因子最高,达 166.6。这一结果表明,该类双-丁二酰胺萃取剂可用于钍与稀土的萃取分离。

表 1 不同酸度下 Th(Ⅳ)对 Eu(Ⅲ)的分离因子
Table 1 Separation factor of Th(Ⅳ) versus Eu(Ⅲ) at different acidity

酸度/ (mol · L ⁻¹)	SF(Th/Eu)		
	TBDE- BisSCA	THDE- BisSCA	TODE- BisSCA
1.0	0.21	0.08	0.13
2.0	0.44	0.27	0.28
3.0	0.94	0.94	3.49
4.0	10.8	6.82	11.9
5.0	113.3	44.1	44.7
6.0	166.6	166.0	124.3

3 结 论

在本研究中,利用二乙基乙二胺作为连接桥,成功合成了一系列的双-丁二酰胺萃取剂,并将其用于 Th(Ⅳ)的萃取研究,得到以下的结论。

(1) 3 种多取代双-丁二酰胺萃取剂在二甲苯中萃取钍离子的效果随酸度的增加而增强,高酸度下萃取能力较强。

(2) 3 种多取代双-丁二酰胺萃取剂萃取钍离子的能力按大小排序为: TBDE-BisSCA>THDE-BisSCA>TODE-BisSCA,其中以 TBDE-BisSCA 为最好。

(3) NaNO₃ 作为盐析剂能有效增进双-丁二酰胺萃取剂对钍离子的萃取效果。

(4) TBDE-BisSCA 萃取钍离子的机理为中性络合萃取,主要为 1 : 1 的络合产物。

(5) 应用萃取剂 TBDE · BisSCA 萃取钍及镭离子,得到高达 166.6 的分离因子,表明该萃取

剂可用于钍及稀土元素的萃取分离。

参考文献:

[1] Ashley S F, Parks G T, Nuttall W J, et al. Thorium fuel has risks[J]. Nature, 2012, 492: 31-33.

[2] Ren P, Yan Z Y, Li Y, et al. Synthesis and characterization of bisdiglycolamides for comparable extraction of Th⁴⁺, UO₂²⁺ and Eu³⁺ from nitric acid solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 312: 487-494.

[3] Du Y P, Zhang Y W, Yan Z G, et al. Highly luminescent self-organized sub-2-nm EuOF Nanowires[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 16364-16365.

[4] Ren P, Yue Y Z, Wang K, et al. Synthesis and characterization of N, N, N', N'-tetraalkyl-4-oxaheptanediamide as extractant for extraction of uranium(VI) and thorium(IV) ions from nitric acid solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 300: 1099-1103.

[5] 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.

[6] Yan Z Y, Huang Q G, Wang Lei, et al. Synthesis of tailored bis-succinamides and comparison of their extractability for U(VI), Th(IV) and Eu(III)[J]. Sep Purif Technol, 2019, 213: 322-327.

[7] Niu Y N, Reng P, Zhang F, et al. Solvent extraction of Eu³⁺ with 4-oxaheptanediamide into ionic liquid system[J]. Sep Sci Technol, 2018, 53: 2750-2755.

[8] Gupta B, Malik P, Deep A. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: their separations and recovery from monazite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 251: 451-456.

[9] Wang Y L, Li Y L, Liao W P, et al. Preparation of high-purity thorium by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl) 2-ethylhexyl phosphonate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 298: 1651-1657.

[10] Yan Z Y, He M J, Huang Q G, et al. Synthesis and characterization of bis-succinamides for extraction of UO₂²⁺ from nitric acid solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310: 1101-1106.