

# 甲基膦酸二(1-甲庚)酯对 Np(IV) 的萃取行为

肖 哲, 李峰峰, 汪艺霖, 张 焯, 于 婷, 贾红伟, 何 辉\*, 叶国安

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**研究了以煤油为稀释剂、甲基膦酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)对硝酸介质中 Np(IV) 的萃取性能, 考察相接触时间、萃取剂浓度、硝酸根浓度、HNO<sub>3</sub> 浓度和温度对 Np(IV) 萃取分配比的影响。萃取过程主要以中性分子形式对 Np(IV) 进行萃取, 利用斜率分析方法对萃取机理进行了探究, 表明萃合物的组成为 Np(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2DMHMP。该反应的焓变为负值, 表明萃取反应为放热反应。

**关键词:** 甲基膦酸二(1-甲庚)酯; 萃取; Np(IV)

**中图分类号:** TL241.1; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)02-0178-08

**doi:** 10.7538/hhx.2022.YX.2021046

## Extraction of Np(IV) From Nitric Acid Solution With Di(1-Methyl-Heptyl) Methyl Phosphonate

XIAO Zhe, LI Feng-feng, WANG Yi-lin, ZHANG Ye, YU Ting,  
JIA Hong-wei, HE Hui\*, YE Guo-an

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract:** The extraction of Np(IV) from nitric acid medium by using di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate diluted in kerosene was investigated. The influences were studied in this research including the contact time, the concentration of DMHMP, HNO<sub>3</sub> as well as nitrate and the temperature. Slope analyses indicate that Np(IV) is coordinated mainly in the form of neutral molecules and the extractant complex is Np(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2DMHMP. The value of enthalpy change for the reaction is negative which means that the extraction of Np(IV) is an exothermic process.

**Key words:** di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate; extraction; Np(IV)

<sup>237</sup>Np 是乏燃料中重要的核素之一<sup>[1]</sup>, 其含量仅次于铀和钚。在乏燃料后处理中回收的<sup>237</sup>Np, 经分离、纯化后制成镱靶, 再放入反应堆辐照以生产<sup>238</sup>Pu, 而<sup>238</sup>Pu 是航天同位素电池所必需的核素。在 HNO<sub>3</sub> 溶液中 Np 可以 Np(IV)、Np(V)、Np(VI) 不同价态共存, Np 价态间的相互转化也

相当复杂, 这主要是因为五价镱的歧化作用<sup>[2]</sup>。鉴于 Np 的重要性以及在 HNO<sub>3</sub> 溶液中的复杂性, 人们对 Np、Pu 在 HNO<sub>3</sub> 水溶液中的化学行为以及萃取行为开展了大量研究。在辐照镱靶溶解液的分离中, 针对不同价态 Np、Pu 的萃取性能差异, 可以利用溶剂萃取法来实现 Np、Pu 之间的

有效分离<sup>[3]</sup>。以磷酸三丁酯(TBP)作为萃取剂的溶剂萃取法常用于后处理和辐照铀靶溶解液的分离纯化。然而,研究发现 TBP 作为萃取剂存在着一些局限性<sup>[4]</sup>,如在低酸条件下 TBP 对 Np(IV)分配比不高,高酸下又容易造成 TBP 的酸解,从而影响萃取效果;同时,TBP 在萃取四价锕系离子时易产生第三相;TBP 的水溶性相对较高,化学与辐

照稳定性一般。因此,开发用于 Np、Pu 分离和纯化的性能更好的萃取剂具有重要意义。

甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)是一种性能优良的中性膦类萃取剂,最早是利用我国丰产的蓖麻油裂解所得到的甲庚醇为原料研制成功的萃取剂<sup>[5]</sup>,相对分子量为 320.3,其与 TBP 的分子结构示于图 1。

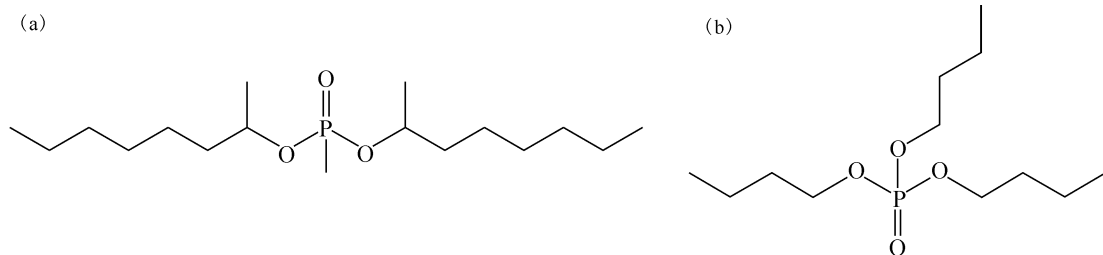


图 1 萃取剂 DMHMP(a)与 TBP(b)的结构式

Fig. 1 Chemical structure of DMHMP(a) and TBP(b)

与 TBP 相比,DMHMP 分子中有一个供电子的甲基直接与 P 原子相连,通过感应效应产生了更强的 P=O 键电子供体,使得 DMHMP 的萃取能力明显强于 TBP。其次,DMHMP 在与 P=O 键相邻的  $\alpha$ -碳原子上具有甲基取代基,提供更多的空间效应,这有利于实现较高的萃取分离系数。最后,由于存在两个 1-甲基庚基长链,与 TBP 相比,DMHMP 具有更少的第三相形成趋势和更低的水溶性<sup>[4]</sup>。

DMHMP 早期主要应用于稀土分离和贵金属提取的研究,在稀土分离领域多年的研究<sup>[5]</sup>发现,DMHMP 几乎不萃取三价的稀土金属离子。在核工业领域,最早由袁承业于 20 世纪 60 年代开展了萃取钍、铀方面的研究工作,获得了萃取剂的结构特征以及钍、铀萃取的部分分配比数据等<sup>[6-7]</sup>。目前,DMHMP 作为萃取剂的相关研究主要集中在稀土分离、钍铀分离以及与其它萃取剂协同萃取领域<sup>[8-10]</sup>。中国科学院上海应用物理研究所系统地研究了四种中性膦类萃取剂对硝酸、钍、铀及裂片元素的萃取情况,研究发现对于四、六价的金属,DMHMP 的萃取性能要明显优于其它三种萃取剂<sup>[11]</sup>。因此,从辐照铀靶溶解液中相关组分在不同价态的分配比来看,DMHMP 有望能够更好地实现辐照铀靶溶解液中 Np、Pu 的分离和纯化。

目前,将 DMHMP 用于辐照铀靶中 Np、Pu 的分离尚属首次,中国原子能科学研究院已经开

展了 DMHMP 对不同价态 Pu 的萃取性能研究<sup>[12]</sup>,尚缺乏 DMHMP 萃取不同价态 Np 的机理以及相关数据的研究。本工作主要以煤油为稀释剂研究 DMHMP 对硝酸介质中 Np(IV)的萃取性能,并对其萃取机理进行探究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

Np 原始料液由中国原子能科学研究院放射化学研究所提供;甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP),自制,产品经表征分析测定其纯度为  $98.0\% \pm 2.0\%$ ;加氢煤油,锦西煤油化工厂;噻吩甲酰三氟丙酮(TTA),分析纯,百灵威科技有限公司;二甲苯、硝酸、水合肼、硝酸铝、氨基磺酸、铁粉,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;不同体积分数的萃取剂由洗净后的 DMHMP 和煤油按照相应的体积比混合制得,并用相应实验酸度的  $\text{HNO}_3$  按相比为 1:1 进行预平衡;氨基磺酸亚铁由氨基磺酸与过量铁粉反应制得。

JA5003N 电子天平,精度万分之一,赛多利斯科学仪器有限公司;LPD2500 多管漩涡混合仪,莱普特科学仪器有限公司;TDL80-2B 台式电动离心机,深圳安科高技术股份有限公司;G20s 自动电位滴定仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;Tricarb2910tr 液闪仪,珀金埃尔默公司;MSC-100 恒温混匀仪,北京佳源兴业科技有限公司。

## 1.2 实验方法

实验前的 Np 料液存放时间较长,需要进行纯化,其产生的子体钍(Pa)对 Np 的液闪测量有干扰<sup>[13]</sup>,实验前需进行 Np-Pa 分离,去除子体 Pa。在 250 mL 的分液漏斗中将 Np 料液与 Fe<sup>2+</sup> 反应 10 min,还原至 Np(IV)。加入 0.5 mol/L TTA/二甲苯在 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中萃取 Np(IV),实现 Np-Pa 的分离。最后用含 0.45 mol/L 胍的 8 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液进行反萃,浓缩 5 倍使得 Np(IV) 浓度达到实验要求,经分析测得 Np 质量浓度约为 0.114 5 g/L。

萃取实验的温度除温度条件实验外均为 (282.5±0.5) K,反应的相比为 1:1,水相中加入适量的胍维持 Np(IV) 的价态,振荡反应时间为 5 min,离心分相后分别取一定量的有机相和水相进行液闪测量获得各相中 Np(IV) 的浓度。Np(IV) 的分配比和萃取率如式(1)、(2)所示:

$$D = \frac{c_o}{c_a} \quad (1)$$

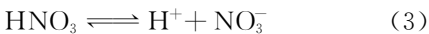
$$E = \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_a V_a} \quad (2)$$

式中: $c_o$ 、 $c_a$  分别表示萃取平衡时有机相、水相中 Np(IV) 的浓度; $V_o$ 、 $V_a$  分别表示有机相和水相的体积,本实验有机相和水相的体积相等; $D$  为 DMHMP 萃取 Np(IV) 的分配比; $E$  为 Np(IV) 的萃取率。

## 2 萃取体系存在的平衡

本实验下的萃取体系主要存在下列四类平衡:

(1) 水相 HNO<sub>3</sub> 解离平衡(解离常数  $K_a$ )



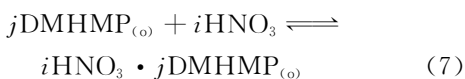
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{NO}_3^-)}{c(\text{HNO}_3)} \quad (4)$$

(2) HNO<sub>3</sub> 分子在两相中的分配平衡



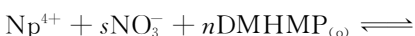
$$\text{分配平衡常数 } \Delta = \frac{c_o(\text{HNO}_3)}{c(\text{HNO}_3)} \quad (6)$$

(3) DMHMP 与 HNO<sub>3</sub> 的配位平衡



$$\text{各级配位常数 } \beta_{ij} = \frac{c_o(i\text{HNO}_3 \cdot j\text{DMHMP})}{c^i(\text{HNO}_3)c_o^j(\text{DMHMP})} \quad (8)$$

(4) DMHMP 萃取 HNO<sub>3</sub> 溶液中 Np(IV) 的平衡反应



则萃取平衡常数  $K$  为:

$$K = \frac{c_o(\text{Np}(\text{NO}_3)_s^{4-s} \cdot n\text{DMHMP})}{c(\text{Np}^{4+})c^s(\text{NO}_3^-)c_o^n(\text{DMHMP})} \quad (10)$$

由萃取分配比的定义可得 DMHMP 萃取 Np(IV) 的分配比  $D$ :

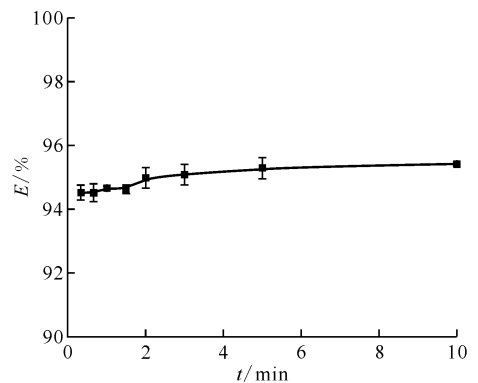
$$D = \frac{c_o(\text{Np}(\text{NO}_3)_s^{4-s} \cdot n\text{DMHMP})}{c(\text{Np(IV)})} = \frac{c_o(\text{Np}(\text{NO}_3)_s^{4-s} \cdot n\text{DMHMP})}{c(\text{Np}^{4+})Y_0} \quad (11)$$

式中: $c(\text{HNO}_3)$  为水相未解离 HNO<sub>3</sub> 浓度; $c_o(\text{HNO}_3)$  为有机相未结合 HNO<sub>3</sub> 浓度; $c_o(\text{DMHMP})$  为有机相自由萃取剂浓度; $c(\text{Np(IV)})$  为水相中 Np(IV) 的总浓度; $c(\text{Np}^{4+})$  为水相中 Np<sup>4+</sup> 浓度; $Y_0$  表示水相中 Np(IV) 与硝酸根的络合度<sup>[14]</sup>,  $Y_0 = 1 + \sum_1^n \beta_i c^i(\text{NO}_3^-)$ ,  $\beta_i$  为 Np(IV) 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 配位的各级稳定常数。本研究 Np(IV) 为示踪量,其浓度远小于萃取剂的浓度,可认为完全电离以配合物的形式被萃入有机相中,因而不考虑与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的配位,认为  $Y_0 \approx 1$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 萃取平衡时间的确定

为了确定萃取平衡的时间,使用 0.286 mol/L DMHMP/煤油在 3.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质中考察相接触时间对萃取率的影响,实验结果示于图 2。如图 2 所示,DMHMP 萃取 Np(IV) 的速率较快,在 20 s 已经达到 94.5% 的萃取率,当相接触时间



$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$

初始水相:  $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;

有机相: 0.286 mol/L DMHMP/煤油

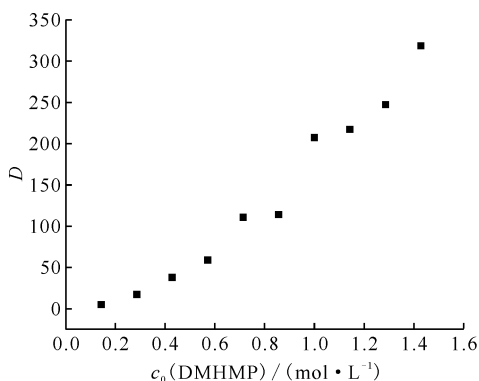
图 2 相接触时间对 Np(IV) 萃取率  $E$  的影响

Fig. 2 Effect of contact time on extraction rates of Np(IV)

超过 2 min 时,萃取率无明显变化,达到了萃取平衡。为保证萃取达到平衡,后续实验均保证相接触反应时间在 5 min 以上。

### 3.2 DMHMP 初始浓度对萃取分配比的影响

保持水相酸度为 3.0 mol/L,有机相为不同浓度的 DMHMP,在温度和 HNO<sub>3</sub> 浓度一定情况下测定了 DMHMP 初始浓度对 Np(IV)分配比的影响,结果示于图 3。如图 3 所示,当 DMHMP 初始浓度介于 0.143~1.428 mol/L(体积分数 5%~50%)时,随着 DMHMP 初始浓度的增加,分配比呈上升趋势,可达 300。这说明萃取剂初始浓度的增大有利于 Np(IV)的萃取。



$$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$$

初始水相:  $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;

有机相: 0.143~1.428 mol/L DMHMP/煤油

图 3 萃取剂浓度对 Np(IV)分配比  $D$  的影响

Fig. 3 Effect of DMHMP concentration on distribution ratios of Np(IV)

根据萃取原理,DMHMP 为中性膦类萃取剂,只含有一个较强的配位基团与金属离子形成中性配合物而被萃取进入有机相。DMHMP 萃取 Np(IV)的萃取反应可以写成反应式(9)的形式。结合式(10)、式(11),可以得到分配比  $D$  与萃取反应平衡常数  $K$  的关系式:

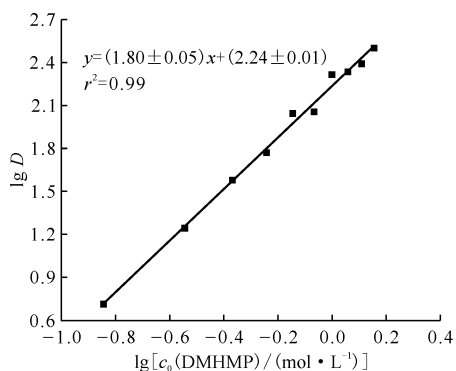
$$D = \frac{Kc^s(\text{NO}_3^-)c_0^n(\text{DMHMP})}{Y_0} \quad (12)$$

实验采用单因素变量法,固定萃取反应温度以及 HNO<sub>3</sub> 浓度等因素,仅改变萃取剂浓度,因而萃取反应的平衡常数  $K$  为定值。这里忽略 DMHMP 与微量 Np(IV)反应所消耗的量,且各活度系数与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度为常数。从 HNO<sub>3</sub> 浓度对萃取分配比的影响来看,高酸下并未出现明显的竞争关系,说明该萃取剂对 HNO<sub>3</sub> 的萃取能力不

强,萃取剂与 HNO<sub>3</sub> 配位的量很小,其有机相中自由萃取剂浓度可以用初始浓度来代替,则分配比  $D$  只是萃取剂初始浓度  $c_0$ (DMHMP)的函数。将式(12)两边取对数得到式(13):

$$\lg D = n \lg c_0(\text{DMHMP}) + \lg \frac{Kc^s(\text{NO}_3^-)}{Y_0} \quad (13)$$

为了得到配位数  $n$  的值,图解法以  $\lg D$  对  $\lg c_0(\text{DMHMP})$  作图,结果示于图 4。由图 4 可知,拟合直线的线性相关系数  $r^2$  值为 0.99,得到的拟合直线斜率  $n$  为  $1.80 \pm 0.05$ ,即为 DMHMP 分子参与的配位数,表明约有 2 个 DMHMP 分子参与 Np(IV)的配位,形成了金属 Np(IV)离子与萃取剂 1:2 的萃取配合物。



$$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$$

初始水相:  $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;

有机相: 0.143~1.428 mol/L DMHMP/煤油

图 4  $\lg D$  与  $\lg c_0(\text{DMHMP})$  的关系

Fig. 4 Relationship curve between  $\lg D$  and  $\lg c_0(\text{DMHMP})$

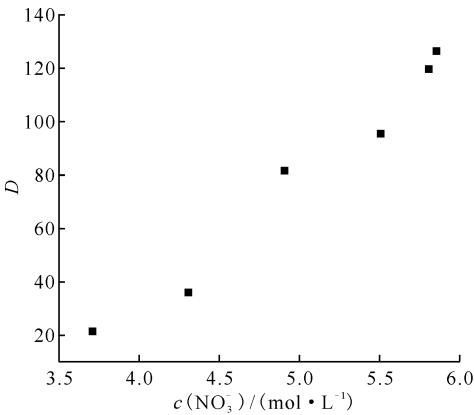
### 3.3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对萃取分配比的影响

固定 DMHMP 初始浓度为 0.286 mol/L,水相酸度为 3.0 mol/L,以 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 作为盐析剂通过改变其浓度来改变总的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度,研究 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度变化对 DMHMP 萃取 Np(IV)分配比  $D$  的影响,结果示于图 5。由图 5 可知,分配比  $D$  随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的增大而呈现上升趋势。这说明在其他条件不变时,随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的增大,Np(IV)更易萃取。

为探究 DMHMP 萃取 Np(IV)机理,确定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 配位数  $s$ ,实验中固定萃取反应温度、DMHMP 初始浓度以及 HNO<sub>3</sub> 浓度等因素,仅改变 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度,因而对式(12)两边取对数可以得到式(14):

$$\lg D = s \lg c(\text{NO}_3^-) + \lg \frac{Kc_0^2(\text{DMHMP})}{Y_0} \quad (14)$$

以  $\lg D$  对  $\lg c(\text{NO}_3^-)$  作图,结果示于图 6。图 6 的拟合直线  $r^2$  值为 0.99,斜率为  $3.90 \pm 0.11$ ,表明萃取过程中,分配比与  $\text{NO}_3^-$  浓度的四次方成正比。 $\text{Np}(\text{IV})$  带有 4 个正电荷,根据中性膦类萃取剂萃取反应的电中性原理, $\text{Np}(\text{IV})$  需结合 4 个  $\text{NO}_3^-$  形成中性分子,实验结果也进一步说明  $\text{Np}(\text{IV})$  的萃取过程以中性分子形式参与萃取反应。

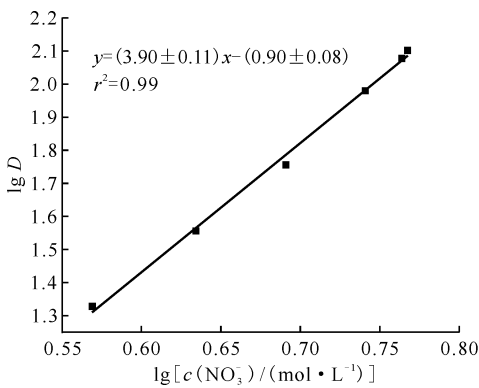


$$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$$

初始水相:  $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;  
有机相: 0.286 mol/L DMHMP/煤油

图 5  $\text{NO}_3^-$  浓度对  $\text{Np}(\text{IV})$  分配比  $D$  的影响

Fig. 5 Effect of nitrate concentration on distribution ratios of  $\text{Np}(\text{IV})$



$$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$$

初始水相:  $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;  
有机相: 0.286 mol/L DMHMP/煤油

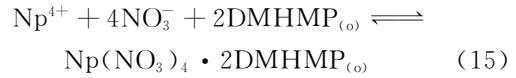
图 6  $\lg D$  与  $\lg c(\text{NO}_3^-)$  的关系

Fig. 6 Relationship curve

between  $\lg D$  and  $\lg c(\text{NO}_3^-)$

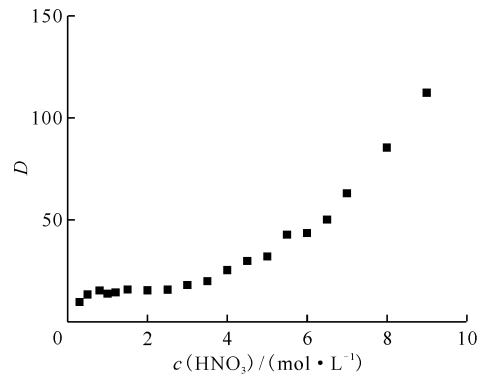
结合萃取剂浓度和  $\text{NO}_3^-$  浓度的影响分析,表明萃取过程中,约有 2 个 DMHMP 分子参与

$\text{Np}(\text{IV})$  的配位,每 1 个  $\text{Np}^{4+}$  与 4 个  $\text{NO}_3^-$  结合,一起萃取到有机相。由于 DMHMP 分子中只含有一个较强的配位基团  $\text{P}=\text{O}$ ,不含有取代的  $\text{H}^+$  或第二个配位功能团,萃取过程以中性分子形式参与萃取反应,因此萃取过程存在如下的反应:



### 3.4 水相平衡 $\text{HNO}_3$ 浓度对萃取分配比的影响

通过仅改变  $\text{HNO}_3$  的浓度,研究水相平衡  $\text{HNO}_3$  浓度对 0.286 mol/L DMHMP/煤油萃取  $\text{Np}(\text{IV})$  分配比的影响,结果示于图 7。如图 7 所示,随着水相平衡  $\text{HNO}_3$  浓度的增加,萃取分配比  $D$  一直呈现上升趋势,表明在高酸条件下,DMHMP 对  $\text{Np}(\text{IV})$  也具有优良的萃取性能。一般说来, $\text{HNO}_3$  对  $\text{Np}$  的萃取影响表现为低酸时为盐析作用和高酸时由于酸萃取而形成的竞争效应。这一实验结果与文献[15]中 TBP 萃取  $\text{Np}(\text{IV})$  的分配比随  $\text{HNO}_3$  浓度变化的趋势存在差异。



$$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$$

初始水相:  $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 0.3 \sim 9.0 \text{ mol/L}$ ;  
有机相: 0.286 mol/L DMHMP/煤油

图 7 水相平衡  $\text{HNO}_3$  浓度对  $\text{Np}(\text{IV})$  分配比  $D$  的影响

Fig. 7 Effect of nitric acid equilibrium concentration on distribution ratios of  $\text{Np}(\text{IV})$

为分析  $\text{HNO}_3$  浓度的变化对  $\text{Np}(\text{IV})$  分配比影响的原因,对溶液中存在的各类化学平衡进行分析。

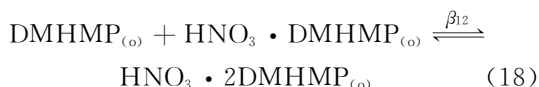
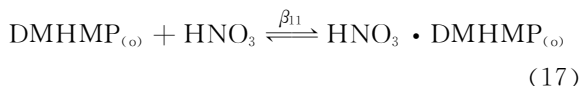
对于 DMHMP 萃取  $\text{HNO}_3$  溶液中  $\text{Np}(\text{IV})$ ,反应式(15)已经确定了  $n$  和  $s$  的值。其分配比可以表示为式(16):

$$D = \frac{Kc^4(\text{NO}_3^-)c_0^2(\text{DMHMP})}{Y_0} \quad (16)$$

式中,  $c_0(\text{DMHMP})$  表示有机相中萃取  $\text{Np}(\text{IV})$  的

自由萃取剂浓度。未被 HNO<sub>3</sub> 结合的萃取剂称为自由萃取剂。在 HNO<sub>3</sub> 溶液中,萃取进入有机相的 HNO<sub>3</sub> 会影响有机相中自由萃取剂的浓度 c<sub>o</sub>(DMHMP)。

根据文献[16],DMHMP 萃取 HNO<sub>3</sub> 的反应式(7)可得:



对于式(17)、(18)萃取平衡反应,其萃取平衡常数可以分别表示为:

$$\beta_{11} = \frac{c_o(\text{HNO}_3 \cdot \text{DMHMP})}{c(\text{HNO}_3)c_o(\text{DMHMP})} \quad (19)$$

$$\beta_{12} = \frac{c_o(\text{HNO}_3 \cdot 2\text{DMHMP})}{c_o(\text{DMHMP})c_o(\text{HNO}_3 \cdot \text{DMHMP})} \quad (20)$$

HNO<sub>3</sub> 分配比可以表示为:

$$D(\text{HNO}_3) = \frac{c_o(\text{HNO}_3 \cdot 2\text{DMHMP}) + c_o(\text{HNO}_3 \cdot \text{DMHMP})}{c(\text{HNO}_3)} \quad (21)$$

HNO<sub>3</sub> 解离反应的电离数据与文献[17]一致,结合反应式(3)可得:

$$c(\text{NO}_3^-) \approx c(\text{H}^+) \quad (22)$$

根据式(19—21)得到 HNO<sub>3</sub> 的分配比与自由萃取剂浓度之间的关系如式(23):

$$D(\text{HNO}_3) = \beta_{11}c_o(\text{DMHMP}) + \beta_{11}\beta_{12}c_o^2(\text{DMHMP}) \quad (23)$$

则自由萃取剂的浓度为:

$$c_o(\text{DMHMP}) = c_o(\text{DMHMP}) - \beta_{11}c_o(\text{DMHMP})c(\text{HNO}_3) - 2\beta_{11}\beta_{12}c_o^2(\text{DMHMP})c(\text{HNO}_3) \quad (24)$$

式中,c<sub>o</sub>(DMHMP)表示有机相中初始的萃取剂浓度,其值远大于 Np(IV)浓度,因而可以忽略参与萃合的 DMHMP。

求解 c<sub>o</sub>(DMHMP)得:

$$c_o(\text{DMHMP}) = \frac{- (\beta_{11}c(\text{HNO}_3) + 1) \pm \sqrt{(\beta_{11}c(\text{HNO}_3) + 1)^2 + 8\beta_{11}\beta_{12}c(\text{HNO}_3)c_o(\text{DMHMP})}}{4\beta_{11}\beta_{12}c(\text{HNO}_3)} \quad (25)$$

依据文献[16]得到的 DMHMP 萃取 HNO<sub>3</sub> 的萃取平衡常数数据,在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 1.0~8.0 mol/L 范围内 β<sub>11</sub> 和 β<sub>12</sub> 的值分别为 10.3 和

12.1,代入式(25),得到式(26):

$$c_o(\text{DMHMP}) = \frac{- (10.3c(\text{HNO}_3) + 1) \pm \sqrt{(10.3c(\text{HNO}_3) + 1)^2 + 285.15c(\text{HNO}_3)}}{498.52c(\text{HNO}_3)} \quad (26)$$

根据式(22)及文献[17]的 HNO<sub>3</sub> 电离数据可得 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和水相中自由 HNO<sub>3</sub> 浓度 c(HNO<sub>3</sub>) 列于表 1 中,代入式(26)中计算得有机相中自由萃取剂浓度 c<sub>o</sub>(DMHMP),再由实验所测得的 DMHMP 萃取 Np(IV)的分配比数据,利用式(16)可得到 DMHMP 萃取 Np(IV)的反应平衡常数计算值 K<sub>c</sub>。列于表 1,根据求得的不同 K<sub>c</sub> 值可得到相应的 Np(IV)分配比计算值曲线,对 Np(IV)分配比计算值曲线与分配比实验值曲线进行拟合比对,结果示于图 8。如表 1 和图 8 所示,当 K<sub>c</sub> 在此计算值范围内取 84 时,得到的 Np(IV)分配比计算值拟合曲线与实验值拟合曲线最吻合,即得理论平衡常数 K=84。如图 8 所示,低酸下 Np(IV)分配比的计算值与实验值偏离较大,这是由于该萃取剂在酸度较低时并不与 HNO<sub>3</sub> 发生配位,酸度较高时与 Np(IV)竞争形成中性配位萃取因而与实验值吻合。

表 1 萃取平衡反应的平衡常数计算值

Table 1 Equilibrium constants of extraction equilibrium reaction

c(HNO <sub>3</sub> )/ (mol·L <sup>-1</sup> )	c <sub>o</sub> (DMHMP)/ (mol·L <sup>-1</sup> )	D(Np(IV))	K <sub>c</sub>
2.0	0.077 9	15.40	261 955.80
3.0	0.048 8	18.09	12 591.97
4.0	0.028 5	25.39	1 518.86
5.0	0.019 3	31.90	403.77
6.0	0.013 6	43.59	177.46
7.0	0.010 2	62.89	112.75
8.0	0.007 9	85.44	83.93
9.0	0.006 2	112.34	72.84

### 3.5 温度对萃取分配比的影响

保持 DMHMP 的浓度为 0.286 mol/L,水相 HNO<sub>3</sub> 浓度为 3.0 mol/L,在 20~50 °C 范围内改变萃取反应温度,研究了温度变化对萃取分配比的影响,结果示于图 9。由图 9 可知,随着温度的升高,萃取分配比呈下降趋势。

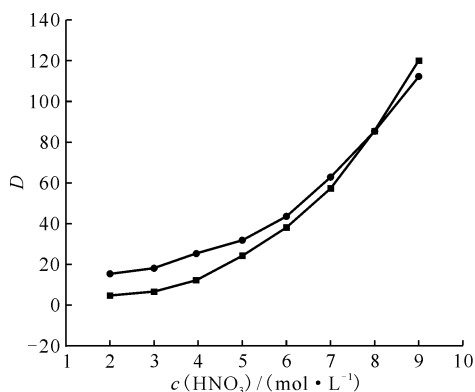
根据 Van't Hoff 方程(式(27))可知温度与

萃取平衡常数的关系,从而得到萃取分配比的热力学关系式(式(28))<sup>[18]</sup>。

$$\left[ \frac{\partial \lg K}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (27)$$

$$\lg D = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (28)$$

式中: $R$ 表示理想气体常数, $C$ 为积分常数。



$$T = (282.5 \pm 0.5) \text{ K}$$

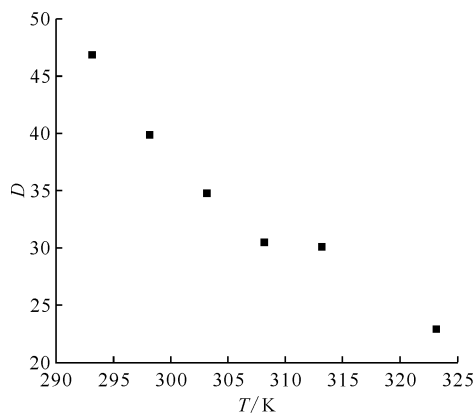
初始水相: $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 2.0 \sim 9.0 \text{ mol/L}$ ;

有机相:  $0.286 \text{ mol/L DMHMP/煤油}$

■——计算值, ●——实验值

图8  $\text{HNO}_3$ 浓度对 $\text{Np(IV)}$ 分配比 $D$ 的拟合

Fig. 8 Fitting of nitric acid concentration to distribution ratios of  $\text{Np(IV)}$



初始水相: $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;

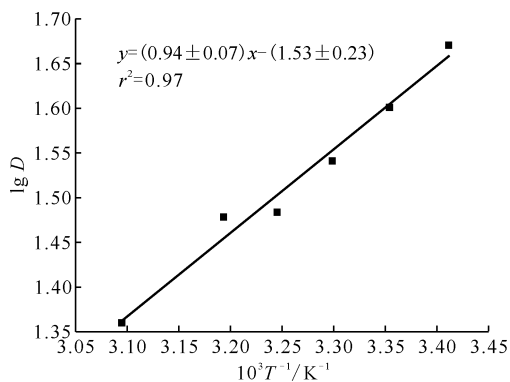
有机相:  $0.286 \text{ mol/L DMHMP/煤油}$

图9 温度对 $\text{Np(IV)}$ 分配比 $D$ 的影响

Fig. 9 Effect of temperature on distribution ratios of  $\text{Np(IV)}$

利用斜率法以 $\lg D$ 对 $T^{-1}$ 作图,结果示于图10。如图10可得到斜率 $\delta$ ,由 $-\Delta H = 2.303R\delta$ 即可求得萃取反应的热效应。图10拟合直线的

斜率 $\delta = 0.94 \pm 0.07$ ,求得萃取反应的焓变 $\Delta H = (-18.0 \pm 0.7) \text{ kJ/mol}$ 。这说明DMHMP对 $\text{Np(IV)}$ 的萃取反应为放热反应,适当降低温度将有利于DMHMP对 $\text{Np(IV)}$ 的萃取。



初始水相: $\rho_0(\text{Np}^{4+}) = 0.11 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;

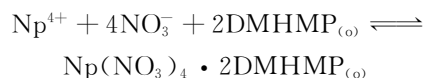
有机相:  $0.286 \text{ mol/L DMHMP/煤油}$

图10  $\lg D$ 与 $T^{-1}$ 的关系

Fig. 10 Relationship curve between  $\lg D$  and  $T^{-1}$

## 4 结论

(1) 本研究表明在 $\text{HNO}_3$ 介质中使用煤油为稀释剂、DMHMP作为萃取剂萃取 $\text{Np(IV)}$ 的过程中生成的主要萃合物形式为 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP}$ ,萃取的主要反应方程式为:



(2)  $\text{Np(IV)}$ 的萃取分配比随萃取剂浓度、 $\text{NO}_3^-$ 浓度和水相平衡 $\text{HNO}_3$ 浓度的增大均有所增大,因此适当提高其浓度有利于DMHMP对 $\text{Np(IV)}$ 的萃取。

(3) 与TBP相比,DMHMP在相同条件下对 $\text{Np(IV)}$ 有着更好的萃取性能,尤其在高酸条件下DMHMP有着更优的萃取表现。

(4) 该萃取反应的焓变 $\Delta H = (-18.0 \pm 0.7) \text{ kJ/mol}$ ,为放热反应,因此适当降低温度将有利于DMHMP对 $\text{Np(IV)}$ 的萃取。

本工作结果有助于更好地理解DMHMP萃取 $\text{Np(IV)}$ 过程的萃取机理,并且还能为辐照铈镅溶液中 $\text{Np}$ 、 $\text{Pu}$ 的分离和纯化提供了基础实验数据,具有重要指导意义。

## 参考文献:

[1] Takanashi M, Homma S, Koga J, et al. Neptuni-

- um concentration profiles in the Purex process[J]. *J Alloys Compds*, 1998, 271: 689-692.
- [2] Marchenko V, Koltunov V, Dvoeglazov K. Kinetics and mechanisms of redox reactions of U, Pu, and Np in tributyl phosphate solutions[J]. *Radiochem*, 2010, 52(2): 111-126.
- [3] Poe W, Joyce A, Martens R. <sup>237</sup>Np and <sup>238</sup>Pu separation at the Savannah River Plant[J]. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1964, 3(4): 314-322.
- [4] Tan M, Huang C, Ding S, et al. Highly efficient extraction separation of uranium(VI) and thorium(IV) from nitric acid solution with di(1-methyl-heptyl)methyl phosphonate[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 146: 192-198.
- [5] 王星堂,孙都成,张正方,等. P350 萃取稀土元素的性能与机理[J]. *稀土*, 1986(3):4.
- [6] 钱和生,夏源贤. 甲基膦酸二(1-甲庚)酯萃取硝酸的平衡常数[J]. *核化学与放射化学*, 1982, 4(2):115-121.
- [7] 袁承业. 稀土萃取剂的化学结构与性能问题[J]. *科学通报*, 1977, 22(11):465-479.
- [8] Li R, Zhao H, Liu C, et al. The recovery of uranium from irradiated thorium by extraction with di-1-methyl heptyl methylphosphonate (DMHMP)/*n*-dodecane[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 188: 219-227.
- [9] Wu M, He H, Xu F, et al. High-efficient and selective extraction of Hf over Zr with DIBK-P350 synergistic extraction system[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 212: 255-261.
- [10] 李诗萌,谈梦玲,丁颂东,等. 三种中性磷萃取剂萃取分离铀(VI)与钍(IV)的研究[J]. *化学研究与应用*, 2016, 28(3):307-315.
- [11] Li R, Liu C, Zhao H, et al. Di-1-methyl heptyl methylphosphonate (DMHMP): a promising extractant in Th-based fuel reprocessing[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 173: 105-112.
- [12] 张焯,李峰峰,刘占元,等. 甲基膦酸二甲庚酯对硝酸介质中 Pu(IV)的萃取[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(2):129-135.
- [13] 贾永芬,朱志瑄,罗方祥,等. Np(IV, V, VI)在稀 TBP/煤油与水相间的分配[J]. *原子能科学技术*, 2001, 35(2):97-103.
- [14] 夏源贤,陈洛娜,钱和生. 甲基膦酸二(1-甲庚)酯萃取硝酸铀酰和硝酸钍机理研究[J]. *核化学与放射化学*, 1985, 7(3):147-154.
- [15] Kim K W, Song K C, Lee E H, et al. Oxidation state and extraction of neptunium with TBP[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 246: 215-219.
- [16] 化学系无机化学教研组. 甲基膦酸二甲庚酯与硝酸络合萃取的研究[J]. *兰州大学学报*, 1975(2):66-77.
- [17] 刘本耀,钱和生,李燕飞. 甲基膦酸二(1-甲庚)酯萃取硝酸钍的机理[J]. *核化学与放射化学*, 1983, 5(3):193-201.
- [18] Su H, Li Z, Zhang J, et al. Recovery of lithium from salt lake brine using a mixed ternary solvent extraction system consisting of TBP, FeCl<sub>3</sub> and P507[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 197: 105487.