二(叔丁基苯)二硫代次膦酸从硝酸-硝酸钠 介质中萃取 Th(Ⅳ)

邓 琴1,曹亚娟1,柳 倩1,杨雅婷1,杨素亮1,田国新1,2,张生栋1,*

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413; 2. 哈尔滨工程大学 烟台研究院,山东 烟台 264006

摘要:研究了二(叔丁基苯)二硫代次膦酸(bis(p-tert-butylphenyl)dithiophosphinic acid, HL)从硝酸-硝酸钠介质中 萃取 Th(W)的行为和机制。以其二甲苯溶液作为有机相,考察了萃取时间、萃取剂浓度、水相 NaNO₃浓度、 平衡水相 pH 值及温度等因素对萃取的影响。结果表明,该萃取剂萃取 Th(W)的分配比随萃取剂浓度、平衡 水相 pH 值以及温度的增大而增大,随水相 NaNO₃浓度的增大而减小。斜率法分析结果表明,该萃取剂萃取 Th(W)符合阳离子交换机制,萃合物组成为 ThL₄,萃取反应式为 Th⁴⁺ + 4HL_(o) $\stackrel{K_{ex}}{\longrightarrow}$ ThL_{4(o)} + 4H⁺, 25 ℃ 时的萃取 平衡常数(K_{ex})为 10⁻⁷⁸⁴, ΔH^{0} 为 25.8 kJ/mol, ΔS^{0} 为 – 66.4 J/(mol•K)。实验平衡水相 pH 值范围内, Th(W)、U(W) 和 Ln(III)(以 Eu(III)和 Nd(III)为代表)的相互分离因子(SF)随 pH 值增大而增大。当平衡水相 pH 值为 3.11 时, SF_{Th(W)/Ru(III})和 SF_{U(W)/Th(W)}分别为 4.2×10⁴、1.1×10⁴和 1.0×10²。 关键词:二(叔丁基苯)二硫代次膦酸; Th(W); 萃取; 萃取平衡常数 **中图分类号:** TL245 **文献标志码:**A **文章编号:** 0253-9950(2025)02-0118-08 **doi:** 10.7538/hhx.2025.47.02.0118

Extraction of Th(|V) From Nitric Acid-Sodium Nitrate Media With Bis(p-Tert-Butylphenyl)Dithiophosphinic Acid

DENG Qin¹, CAO Ya-juan¹, LIU Qian¹, YANG Ya-ting¹, YANG Su-liang¹, TIAN Guo-xin^{1,2}, ZHANG Sheng-dong^{1,*}

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;
 Research Institute of Harbin Engineering University, Yantai 264006, China

Abstract: Thorium, a crucial and prospective nuclear material, whether enriched and extracted from ores or recovered from the complex composition of nuclear waste, is imperative for alleviating pressure on energy resources and sustaining ecological balance. A variety of methods are currently applied within the domain of thorium isolation and purification, among which solvent extraction has the distinction of being the most commonly used and recognized extraction method in the nuclear field. Nevertheless, identifying a suitable extractant continues to pose a significant challenge. Dithiophosphinic acid has been the subject of considerable research interest due to its exceptional ability to selectively separate trivalent actinide ions, An(III), from lanthanide ions, Ln(III). However, the extraction of tetravalent actinide ions has received

收稿日期: 2025-01-13;修订日期: 2025-03-13

^{*}通信联系人:张生栋

comparatively less attention. In order to further evaluate the potential application of those extractants, the extraction behavior of Th(N) from nitric acid-sodium nitrate media was investigated using bis(p-tertbutylphenyl)dithiophosphinic acid(HL) in xylene as the organic phase. The effects of HL concentration in the organic phase on the extraction of Th(N) were studied, as well as the NaNO₃ concentration in the aqueous phase, the pH of the equilibrated aqueous phase, and the temperature, to determine the composition of the extracted complex and further to reveal the extraction mechanism. In addition, the selectivity for Th(IV) in coexistence with U(VI) and Ln(III) was analyzed to evaluate its potential application in the advanced nuclear fuel cycle. The extraction is governed by the cation exchange mechanism, described by the equation of $Th^{4+} + 4HL_{(0)} \rightleftharpoons ThL_{4(0)} + 4H^+$, with the extracted complex species of ThL₄. At 25 °C, the extraction equilibrium constant(K_{ex}) is measured as $10^{-7.84}$, while ΔH^{Θ} is 25.8 kJ/mol and ΔS^{Θ} is -66.4 J/(mol•K). Moreover, the determined mutual separation factors of Th(W), U(VI) and Ln(III) increase with the increasing pH within the experimental pH range. When the pH of the equilibrium aqueous phase is 3.11, the determined $SF_{Th(N)/Eu(III)}$, $SF_{Th(N)/Nd(III)}$, and $SF_{U(N)/Th(N)}$ are 4.2×10^4 , 1.1×10^4 , and 1.0×10^2 , respectively. The high selectivity for U(VI), Th(W) and Ln(MI) demonstrates its potential application in the separation of uranium, thorium and rare earths, providing new insights for the development and exploitation of nuclear energy resources.

Key words: bis(p-tert-butylphenyl)dithiophosphinic acid; Th(W); extraction; extraction equilibrium constant

核能作为一种清洁能源,是实现"碳达峰、碳中和"目标的重要能源组成。目前的商用核电站均以²³⁵U作为核燃料。钍(Th)在地壳中的储量是铀(U)的3~4倍,中子辐照可将Th转变为易裂变的²³³U,所以Th是一种潜在的核材料^[1]。有机磷/膦萃取剂是较广泛且在提取矿石或核废料中稀土元素和核元素中具有应用前景的萃取剂^[2]。

二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代次膦酸是商用 萃取剂 Cyanex 301 的主要化学成分, 对三价锕镧 离子有良好的分离性能[2]。过去三十年的研究多 聚焦于该类萃取剂萃取三价锕镧离子的行为和 机理,对其他价态锕系离子的研究相对较少[3-4]。 与烷基取代的二硫代次膦酸相比,芳基取代的二 硫代次膦酸具有更好的化学稳定性和耐辐照稳 定性[5]。本课题组[6]前期合成了二(叔丁基苯)二 硫代次膦酸,并研究了其二甲苯溶液对硝酸-硝酸 钠溶液中U(Ⅵ)的萃取性能,通过斜率法、负载 有机相光谱分析、负载有机相水含量测定、配合 物单晶培养、结构测定及光谱表征等技术手段, 推测了其萃合物组成为UO2L2•H2O,其中两个 L⁻均以二齿配体的形式通过各自的两个硫原子与 铀酰离子在其赤道面配位,与同样在赤道面配位 的一个水分子共同形成铀酰离子常见的五角双 锥的配位结构;推测萃取剂HL萃取U(Ⅵ)的反应 方程式为 $UO_{2(a)}^{2+}$ + 2HL_(o) $⇔ UO_2L_{2(o)}$ + 2H⁺_(a), 25 ℃ 时萃取反应平衡常数为 $10^{-2.29\pm0.09[6]}$ 。本工作拟研 究该萃取剂从硝酸-硝酸钠介质中萃取Th(\mathbb{N})的 行为和机理,并比较其萃取Th(\mathbb{N})、U(\mathbb{N})以及 典型三价镧系离子的选择性,其中典型三价镧系 离子选取Eu(\mathbb{II})和Nd(\mathbb{II})为代表。目的是为该 类萃取剂的分离构效关系研究,以及其在Th(\mathbb{N}) 分离提取、稀土分离纯化等领域的扩展应用提供基础 数据。

- 1 实验部分
- 1.1 试剂与仪器



图 1 二(叔丁基苯)二硫代次膦酸的结构式 Fig. 1 Structure of bis(p-tert-butylphenyl)dithiophosphinic acid 在本实验室合成,合成和纯化方法同文献[6],使 用核磁共振、酸碱滴定等手段表征其化学纯度大 于 99%;叔丁基苯(纯度 99%)、五硫化二磷(纯度 99%)和无水氯化铝(分析纯),上海麦克林生化科 技股份有限公司;硝酸钍,纯度 99%,上海谱振生 物科技有限公司;水合硝酸钕和水合硝酸铕,分 析纯,北京伊诺凯科技有限公司;10 mg/L 钍标准 溶液,河南标准物质研发中心;1000 mg/L 镧系离 子标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试 中心;硝酸钠、硝酸、氢氧化钠、甲苯、二甲苯,分 析纯,国药集团化学试剂有限公司。

iCAP PRO 系列电感耦合等离子体发射光谱 仪(ICP-OES)、Nicolet iS50 型傅立叶变换红外光 谱仪,美国赛默飞世尔科技公司; MPG-C 型恒温 水槽,上海一恒公司; 驰久 524 G 型恒温磁力搅拌 器,上海梅颖浦仪器仪表公司; ZWY-2012C2 型恒 温培养振荡器,上海智城分析仪器制造有限公 司; TDL-60B 型台式离心机,上海安亭科学仪器 厂; Pt1000 型温度补偿 pH 电极,瑞士万通公司。

1.2 实验方法

1.2.1 萃取实验 萃取实验在15 mL 螺口离心管 中进行。典型的萃取操作中,以2mL 0.200 mol/L 的 HL-二甲苯溶液为有机相, 水相 Th(NO₃)₄浓度 为 0.5 mmol/L, 背景电解质为 1.0 mol/L NaNO₃, 水 相起始酸度由 50 mmol/L NaOH/HNO3-1 mol/L NaNO,进行调节,两相相比均为1。(25±1)℃下, 在恒温振荡器中萃取 30 min 后离心分相。有机相 用 1.0 mol/L HNO3 等体积反萃 30 min, 离心分离得 反萃水相。两相中金属离子的浓度经2%(质量分 数)的硝酸溶液稀释后由 ICP-OES 测量, 萃取平衡 水相 pH 值由 pH 计在(25±1)℃下测定。在探究 萃取时间(0、5、15、30、60、120 min)、NaNO3 浓 度(0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mol/L)及HL浓度 (0.080、0.100、0.125、0.150、0.175、0.200 mol/L)等 单一因素对 Th(Ⅳ)萃取的影响时, 仅改变单一条 件,其他条件均相同。在研究 U(Ⅵ)、Ln(Ⅲ)的 萃取性能时,水相中 U(Ⅵ)、Th(Ⅵ)和 Ln(Ⅲ)的 浓度均为0.5 mmol/L。金属离子的萃取分配比 (distribution ratio, D_M)以及两种金属离子的相互分离 因子(separation factor, SF)分别由式(1)和式(2) 计算。

$$D_{\rm M} = \frac{c_{\rm o} ({\rm M})}{c_{\rm aq} ({\rm M})}$$
(1)

$$SF_{M_a/M_b} = \frac{D_{M_a}}{D_{M_b}}$$
(2)

式中: $c_o(M)$ 、 $c_{aq}(M)$ 分别为有机相、水相中金属 M的浓度; D_M 为金属离子(M)在两相中的分配 比; SF_{M₄/M₆}为两金属离子(金属离子 a 和金属离子 b)的分离因子,等于两金属离子分配比的比值。 不同温度(20、30、40、50、60 ℃)的萃取实验在置 于恒温水浴中的密封小玻璃瓶中进行,磁力搅拌 30 min,静置 10 min 后分离两相,并分别测定两相 中金属离子的含量。

1.2.2 有机相红外光谱的测定 分别在含有 2 mL 0.200 mol/L HL-二甲苯溶液的离心管中加入适量 1.0 mol/L NaOH分别中和部分 HL, 然后分别加入 Th(NO₃)₄-1 mol/L NaNO₃ 溶液以及 1 mol/L NaNO₃,使得起始水相中 Th(NO₃)₄的浓度均为 0.1 mol/L,体积均为 2 mL。(25±1)℃恒温振荡器中振荡 2 h 后离心分相,取适量有机相于红外光谱仪 ATR 附件的金刚石液体槽中。待溶剂挥发后,收集样品的红外光谱。光谱测量范围为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

2 结果与讨论

2.1 HL 萃取 Th (Ⅳ)的行为和机制

2.1.1 萃取时间的影响 金属离子的萃取动力学 对萃取剂的性能评价及应用具有重要影响。图 2 给出了萃取时间对 Th(IV)萃取分配比的影响。 由图 2 可以看出, HL 对 Th(IV)的萃取是一个快



有机相: 0.200 mol/L HL-二甲苯溶液,水相: 0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 298.15 K; 初始水相 pH=3.27; 测量次数 n=3



and Th(W) distribution ratio

速的过程,前10min内萃取分配比快速增加,在 15 min 时基本达到平衡。其萃取动力学快于另一 类近年研究较多的用于三价锕镧分离的氮基多 环配体类萃取剂^[6-7]。除Th(IV)外,二硫代次膦酸 类萃取剂对U(Ⅵ)、An(Ⅲ)和Ln(Ⅲ)同样具有较 快的萃取动力学。为保证萃取过程达到反应平衡, 本工作对 Th(Ⅳ)的萃取时间均不少于 30 min。 2.1.2 pH值的影响 二硫代次膦酸为一元弱酸, 因此体系的酸度显著影响其萃取金属离子的行 为。萃取平衡水相 pH 值对 Th(Ⅳ)萃取分配比的 影响示于图 3。如图 3 所示, Th(IV) 萃取分配比 随着 pH 值的升高而增大, 且 lg D 与 pH 值两者之 间具有良好线性关系。拟合直线的斜率约为 3.70, 接近 4。表明 HL 每从水相萃取一个 Th⁴⁺至 有机相,就会有4个H*被交换到水相。即HL萃 取 Th(Ⅳ)的过程符合阳离子交换机制, 萃合物中 Th4+:L⁻的化学计量比为1:4。此外,从电荷平衡 的角度考虑,可合理推断萃合物中不存在其他阴 离子,即NO5不参与萃合物的组成。即萃合物组 成为ThL₄,该结果与已有的烷基二硫代次膦酸与 Th(IV)所形成的固体配合物的组成一致^[8-9]。本 工作实验 HL 浓度范围内可不考虑 HL 在二甲苯 稀释剂中的二聚行为^[6]。因此, HL 萃取 Th(N)的 反应方程式可用式(3)表示,其中Kex为萃取平衡 常数。



有机相: 0.200 mol/L HL-二甲苯溶液,水相: 0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 30 min; 298.15 K; *n*=3 图 3 平衡水相 pH 值与 Th(**I**V)分配比的关系



$$Th^{4+} + 4HL_{(0)} \stackrel{K_{ex}}{\Longrightarrow} ThL_{4(0)} + 4H^{+}$$
(3)

2.1.3 萃取剂浓度的影响 根据式(3), 萃取反应 中的萃取平衡常数可表示为式(4):

$$K_{\rm ex} = \frac{c_{\rm o} \left({\rm Th} {\rm L}_4 \right) \bullet c^4 ({\rm H}^+)}{c \left({\rm Th}^{4+} \right) \bullet c_{\rm o}^4 ({\rm HL})} \tag{4}$$

在 NaNO₃ 体系中,考虑 NO₃ 与 Th⁴⁺的配位作用, Th⁴⁺的分配比可表示为式(5):

$$D = \frac{c_{\rm o}({\rm ThL}_4)}{c({\rm Th}^{4+}) \bullet Y}$$
(5)

式中 Y 表示由于 NO₃ 配位带来的副反应常数。将 式(5)代入式(4),方程两边均取对数并变换形 式,可得:

 $\lg D - 4pH = 4\lg c(HL) + \lg K_{ex} - \lg Y$ (6) 为确认 HL 萃取 Th(W)的机制,在保持萃取体系 中其它条件不变的条件下,研究了萃取剂浓度对 Th(W)萃取分配比的影响。基于式(6),以lg D-4pH 作为 y,以lg c(HL)作为 x 作图,结果示于 图 4。由图 4 可知,在实验萃取剂浓度范围内, lg D-4pH 与 lg c(HL)具有良好的线性关系,斜 率接近 4,进一步确认了式(3)所示的萃取反应方 程式。



有机相: 0.080~0.200 mol/L HL-二甲苯溶液,水相: 0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 30 min; 298.15 K; n=3 图 4 HL 浓度与 Th(W)分配比的关系 Fig. 4 Relationship between concentration of HL and Th(W) distribution ratio

2.1.4 水相 NaNO₃ 浓度的影响 文献 [10] 通过斜 率法研究商用 Cyanex 301 萃取 Th(W)的结果表 明, 其萃合物组成为 Th(NO₃)₂R₂ 或 Th(NO₃)R₃。

本工作已通过研究证实, HL 萃取 Th(W)的萃合 物中不含 NO₃, 其萃取机制符合离子交换。这与 经 过纯化的其它二硫代次膦酸萃取剂萃取 An(III)、Ln(III)以及 U(VI)等金属离子的机制相 同^[11-12]。但由于与锕系、镧系有关的化学分离大 多在 HNO₃ 介质中进行, 本工作仍然研究了水相 NaNO₃ 浓度对 HL 萃取 Th(W)的影响, 结果示于 图 5。由图 5 可知, Th(W)分配比随着水相中 NaNO₃ 浓度的增大而明显降低。已知 Th(W)与 NO₃ 之间存在着如式(7)所示的配位反应, 其中 k_i 为配位反应的平衡常数:

$$\mathrm{Th}^{4+} + i\mathrm{NO}_{3}^{-} \rightleftharpoons^{\kappa_{i}} \mathrm{Th}(\mathrm{NO}_{3})_{i}^{4-i} \tag{7}$$

即,水相中含有的NO₃可与有机相中的萃取剂竞 争与Th(W)的配位。当水相中NO₃浓度增大时, 可使得Th(W)的分配比降低。此外,离子强度升 高会使得水相金属离子的活度系数降低^[13]。 Th(W)分配比随水相硝酸钠浓度的增大而降低, 应是NO₃配位以及水相Th(W)活度系数减小两 者共同作用的结果。



有机相: 0.200 mol/L HL-二甲苯溶液, 水相: 0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-(0~1.0) mol/L NaNO₃; 30 min; 298.15 K; *n*=3 图 5 水相 NaNO₃ 浓度与 Th(N)分配比的关系 Fig. 5 Relationship between concentration of NaNO₃ in aqueous phase and Th(N) distribution ratio

2.2 萃取反应平衡常数

将式(6)变换形式,得式(8):

 $\lg K_{\rm ex} = \lg D - 4pH - 4\lg c(HL) + \lg Y$ (8)

由水相NO₃与Th(W)配位带来的副反应常 数Y的值为1+ $\beta_1 c$ (NO₃)+ $\beta_2 c^2$ (NO₃)。其中, β_i 为配合物Th(NO₃)⁴⁻¹的第*i*级累积稳定常数, β_1 和 β₂ 分别为 2.83 和 1.91^[14-15]。据此计算所得 lg Y 的值为 0.76。

根据式(8)以及图 4 的实验结果,计算得出不同浓度 HL 萃取 Th(\mathbb{W})的萃取平衡常数 K_{ex} ,将其 对数 lg K_{ex} 列于表 1。由表 1 中的计算结果可知, 不同浓度 HL 萃取 Th(\mathbb{W})的 lg K_{ex} =-7.84±0.04,相 对标准偏差较小(s_r =0.5%)。

表1 不同浓度 HL 萃取 Th(IV)反应的 lg K_{ex}

Table 1 $\lg K_{ex}$ for Th(IV) extraction reactions

with different concentrations of HL

$c(\text{HL})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	lg $K_{\rm ex}$
0.080	-7.84
0.100	-7.78
0.125	-7.80
0.150	-7.88
0.175	-7.88
0.200	-7.87
	$(-7.84\pm0.04)(s_r=0.5\%)$

注: 有机相为0.080~0.200 mol/L HL-二甲苯溶液, 水相为 0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 30 min; 298.15 K; 括号中数值 为平均值和相对标准偏差s_r

2.3 萃取反应热力学常数

为进一步探究 Th(\mathbb{N})萃取过程中的热力学 性能, 探究了 HL 在不同温度下对 Th(\mathbb{N})的萃取 行为影响, 并根据式(8)计算了各温度下萃取 Th(\mathbb{N}) 的 lg K_{ex} , 结果示于图 6。



有机相: 0.200 mol/L HL-二甲苯溶液,水相: 0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 30 min; 293.15~333.15 K; *n*=3 图 6 萃取温度与 Th(Ⅳ)萃取平衡常数的关系 Fig. 6 Relationship between extraction temperature and lg K_{ex}

由图 6 结果可知, HL 萃取 Th⁴⁺的 lg K_{ex} 随着温度的增大而增大。结合式(9)范特霍夫方程和式

(8)中萃取平衡常数,可推出 lg *K*_{ex} 与温度间关 系,如式(10)所示,并计算相关热力学常数^[2]。

范特霍夫方程:
$$\Delta G = -RT \ln K_{ex} = \Delta H - T \Delta S$$
 (9)

$$\lg K_{\rm ex} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2.303R}$$
(10)

式中: ΔG 为反应吉布斯自由能变, $kJ/mol;\Delta H$ 为反应焓变, $kJ/mol;\Delta S$ 为反应熵变,J/(mol•K);T为反应温度,K;R为理想气体常数,8.314 J/(mol•K)。 根据图 6 中 lg K_{ex} 和 1 000/*T* 的线性关系中的 斜率和截距,可由式(10)计算出 HL 萃取 Th(\mathbb{W}) 过程中的相关热力学常数,结果列于表 2。由表 2 可知, HL 萃取 Th(\mathbb{W})的 lg K_{ex} 随温度的升高而升 高, ΔH^{Θ} 为 25.8 kJ/mol,表明该萃取反应为吸热过 程。萃取反应的 ΔS^{Θ} 为-66.4 J/(mol•K),意味着 萃取反应后系统的混乱度减小,即系统变得更加 有序。该结果与其它相似结构的二硫代次膦酸 类萃取剂萃取锕系和镧系离子的反应相似^[2,16]。

表 2 不同温度下 HL 萃取 Th(Ⅳ)反应的 lg K_{ex} 及热力学数据

<i>T</i> /K	lg $K_{\rm ex}$	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^{\Theta}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^{\Theta}/(J \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1})$
293.15	-7.92	44.5±0.12	25.8±0.65	-66.4±1.91
303.15	-7.79	45.1±0.10		
313.15	-7.61	45.8±0.01		
323.15	-7.49	46.5±0.04		
333.15	-7.38	47.1±0.04		

注: 有机相为0.200 mol/L HL-二甲苯溶液,水相为0.5 mmol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 30 min; 293.15~333.15 K; n=3

2.4 红外光谱

为进一步确认 HL 萃取 Th(W)的机制,在 400~4000 cm⁻¹间收集了不同中和度下 HL 萃取 Th(W)后的红外光谱。为直观反映出不同条件 下样品相对应光谱的变化特征,以叔丁基在 1362 cm⁻¹处吸收峰进行强度归一。为更直观观 察谱图变化,放大了各段谱图,结果示于图 7。

由图 7 可知,当未加入碱中和 HL 时,HL 萃取 Th(W)的量极少,此时样品可近似看作纯HL 的红外光谱。其中,位于 3 000~3 100 cm⁻¹范围内的三个弱吸收峰和 1 473 cm⁻¹处特征峰分别

归属为苯环上 C—H 的伸缩振动和变形振动特征 峰; 1 595、1 490 cm⁻¹和 1 462 cm⁻¹处为苯环的骨 架振动峰; 2 900 cm⁻¹附近为烷基上 C—H 的伸缩 振动峰; 1 395 cm⁻¹及 1 365 cm⁻¹为叔丁基分裂的双 峰; 2 400 cm⁻¹为 S—H 伸缩振动吸收峰; 830 cm⁻¹ 为苯环的对称伸缩振动峰; 807 cm⁻¹为 C—P—C 的弯曲振动吸收峰; 632 cm⁻¹为 P—S 变形伸缩振 动吸收峰^[17]; 511 cm⁻¹为 P—SH 伸缩振动峰。

加碱中和部分HL后, 萃入有机相中的 Th(Ⅳ)含量增大, 红外光谱中伴随几处明显的谱 带变化。首先, 在1250~1390 cm⁻¹范围内无新



有机相: 0.200 mol/L HL-二甲苯溶液,水相: 0.1 mol/L Th(NO₃)₄-1.0 mol/L NaNO₃; 120 min; 298.15 K 图 7 HL 萃取 Th(Ⅳ)有机相的红外光谱图 Fig. 7 IR spectra of organic phase loaded with Th(Ⅳ) 特征吸收峰生成,进一步证实了 NO_3^- 不参与萃合物的组成^[18];807 cm⁻¹处属于 C—P—C 的特征峰发生变形;2400 cm⁻¹和511 cm⁻¹处分别属于 S—H和P—SH 的吸收峰强度相对减弱;536 cm⁻¹ 附近出现新的属于 $P(S_2)^-$ 的吸收谱带,强度不断增强^[17]。600 cm⁻¹(608 cm⁻¹)和630 cm⁻¹(623 cm⁻¹ 新峰)附近 P—S 的吸收谱带由于参与 Th(IV)的配位发生裂分,分别对应于萃取剂和萃合物中 P—S 的吸收^[17]。

2.5 Th (Ⅳ)、U (Ⅵ) 和 Ln (Ⅲ) 的萃取比较

无论是在矿石中还是在钍燃料循环中,研究体系中总伴随着相当量的其他元素,特别是具有相似化学性质的铀和镧系元素^[19]。为进一步评价 HL 对 Th(IV)的选择性,考察了 HL 在 NaNO₃介质体系中不同 pH 条件下的混合溶液中对U(VI)、Th(IV)、Nd(III)、Eu(III)的萃取性能及相互分离因子,结果示于图 8。







由图 8 可知,在所研究的萃取平衡水相 pH 范 围内,HL 对 U(Ⅵ)和 Th(Ⅳ)的萃取分配比随 pH 值的增大而显著增加,Ln(Ⅲ)的增大趋势不明 显,萃取能力的大小顺序为 U(Ⅵ) > Th(Ⅳ) ≫ Nd(Ⅲ) > Eu(Ⅲ)。相互分离因子 SF_{U(Ⅵ)/Th(Ⅳ)}、 SF_{Th(Ⅳ)/Ln(Ⅲ)}随平衡水相 pH 值的增大而增大。当 平衡水相 pH 值为 2.37 时,SF_{U(Ⅵ)/Th(Ⅳ)}达到 10, SF_{Th(Ⅳ)/Nd(Ⅲ)}和 SF_{Th(Ⅳ)/Eu(Ⅲ)}分别为 631 和 3 620。 pH为3.11时, SF_{U(W)/Th(W)}可达到 1.0×10², SF_{Th(W)/Nd(Ⅲ)} 和 SF_{Th(W)/Eu(Ⅲ)}分别可达 1.1×10⁴ 和 4.2×10⁴, 而 U(Ⅵ)与两个镧系离子的分离因子更可达到 10⁶ 以上。

3 结 论

探究了二(叔丁基苯)二硫代次膦酸对硝酸-硝酸钠介质中 Th(Ⅳ)的萃取,考察了多种因素对 Th(Ⅳ)萃取的影响,得到如下结论:

(1)该萃取剂萃取 Th(Ⅳ)的分配比随萃取剂 浓度、平衡水相 pH 值以及温度的增大而增大,随 水相 NaNO₃浓度的增大而减小;

(2) 斜率法分析结果表明,该萃取剂萃取 Th(W)符合阳离子交换机制,萃合物组成为 ThL₄,萃取反应式为Th⁴⁺+4HL_(o) $\stackrel{K_{a}}{\longleftrightarrow}$ ThL_{4(o)}+4H⁺, 25 ℃时的萃取平衡常数(K_{ex})为10^{-7.84}, ΔH^{Θ} 为 25.8 kJ/mol, ΔS^{Θ} 为-66.4 J/(mol•K);

(3)实验平衡水相pH值范围内,Th(W)、 U(W)和Ln(Ⅲ)(以Eu(Ⅲ)和Nd(Ⅲ)为代表)的 相互分离因子随pH值增大而增大;当平衡水相 pH值为3.11时,SF_{Th(W)/Eu(Ⅲ)}、SF_{Th(W)/Nd(Ⅲ)}和 SF_{U(W)/Th(W)}分别为4.2×10⁴、1.1×10⁴和1.0×10²。

本工作仅研究了二(叔丁基苯)二硫代次膦酸 对Th(IV)的萃合物组成及萃取性能,后续拟研究 该萃取剂萃取锕系、镧系离子萃合物的结构特 征,以及萃取性能与萃取剂及萃合物的构效关 系,为该类萃取剂的开发及其应用提供数据和理 论支持。

参考文献:

- [1] Li L, Ding J, Xiao F F, et al. Design and synthesis of a novel soft-hard donor ligand for solvent extraction of Th(IV) from nitric acid media[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 312(3): 655-662.
- [2] 谈存敏,曹石巍,黄清钢,等.非皂化 P507 体系萃取分离镧 和锕元素[J].核化学与放射化学,2024,46(3):221-230.
- [3] Zhu Y J, Chen J, Jiao R Z. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(1): 61-68.
- [4] Bessen N P, Jackson J A, Jensen M P, et al. Sulfur donating extractants for the separation of trivalent actinides and lanthanides[J]. Coord Chem Rev, 2020, 421: 213446.
- [5] Klaehn J R, Peterman D R, Harrup M K, et al. Synthesis of symmetric dithiophosphinic acids for "minor actinide"

extraction[J]. Inorg Chim Acta, 2008, 361(8): 2522-2532.

- [6] 夏田田.二叔丁基苯二硫代膦酸萃取 U(VI) 机理和萃合物研究[D].北京:中国原子能科学研究院,2023.
- [7] Lewis F W, Harwood L M, Hudson M J, et al. Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(33): 13093-13102.
- [8] Pinkerton A A, Storey A E, Zellweger J M. Dithiophosphinate complexes of the actinides: part 1: preparation and characterisation of complexes of thorium(IV) and the crystal structures of [Th(S₂PR₂)₄], R= Me or C₆H₁₁[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1981(7): 1475.
- [9] Iversen B B, Larsen F K, Pinkerton A A, et al. Characterization of actinide bonding in Th(S₂PMe₂)₄ by synchrotron X-ray diffraction[J]. Inorg Chem, 1998, 37(18): 4559-4566.
- [10] Mansingh P S, Chakravortty V, Dash K C. Solvent extraction of thorium(W) by cyanex 272/cyanex 302/Cyanex 301/PC-88A and their binary mixtures with TBP/DOSO from aq HNO₃ and H₂SO₄ media[J]. Ract, 1996, 73(3): 139-144.
- [11] Guo Q L, Fang T, Liu Q, et al. Identification of complexes of Nd(III) with dithiophosphinic acids verifying the difference in complexation between Ln(III) and An(III)[J]. Dalton Trans, 2022, 51(19): 7416-7419.
- [12] 隋俏蕊,夏田田,邓琴,等.U(VI) 与二烷基二硫代膦酸配位

化学研究[J].原子能科学技术,2024,58(2):279-288.

- [13] Pu T K, Yang Q, Sui Q R, et al. Enhanced separation of americium and curium in Cyanex 301 system by using formic acid and glycolic acid as stripping chelates[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2024, 42(5): 381-393.
- [14] Zebroski E L, Alter H W, Heumann F K. Thorium complexes with chloride, fluoride, nitrate, phosphate and sulfate[J]. J Am Chem Soc, 1951, 73(12): 5646-5650.
- [15] Tan M L, Huang C, Ding S D, 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.
- [16] 方拓,郭琦玲,柳倩,等.二 (2,4,4-三甲基戊基) 二硫代膦酸-2,2'-联吡啶协萃体系分离三价镧系/锕系离子[J].原子能 科学技术,2023,57(12):2366-2375.
- [17] 田国新.二烷基二硫代膦酸与 Ln(Ⅲ)和 Am(Ⅲ) 的配位
 化学研究[D].北京:清华大学,2001.
- [18] Graham T R, Castillo J, Sinkov S, et al. Multiplicity of Th(IV) and U(VI) HEH[EHP] chelates at low temperatures from concentrated nitric acid extractions[J]. Inorg Chem, 2023, 62(2): 792-801.
- [19] Behrle A C, Barnes C L, Kaltsoyannis N, et al. Systematic investigation of thorium(IV) and uranium(IV)-ligand bonding in dithiophosphonate, thioselenophosphinate, and diselenophosphonate complexes[J]. Inorg Chem, 2013, 52(18): 10623-10631.