

# 二叔丁基苯二硫代磷酸萃取 U(VI) 的性能及萃合物结构

夏田田<sup>1</sup>, 邓 琴<sup>1</sup>, 隋俏蕊<sup>1</sup>, 柳 倩<sup>1,\*</sup>, 杨 琪<sup>1</sup>, 杨素亮<sup>1</sup>, 田国新<sup>1,2</sup>

1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

**摘要:** 研究了二叔丁基苯二硫代磷酸(di(*tert*-butylbenzene)dithiophosphinic acid, HA)-二甲苯溶液对 1.0 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液中 U(VI) 的萃取性能以及萃合物的组成和结构。分析测定了 U(VI) 分配比与萃取剂浓度、平衡水相酸度以及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的关系, 确定了萃取体系中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 在两相间的分配通过阳离子交换机理进行, 萃取反应式为:  $UO_{2,a}^{2+} + 2HA_o = UO_2A_{2,o} + 2H_a^+$ , 并推算了 25 °C 时的萃取反应平衡常数( $\lg K_{ex} = -2.29 \pm 0.09$ )。用卡尔费休库伦法测定了有机相中负载的 U(VI) 与水含量的关系; 通过分析不同皂化度负载有机相中 U(VI) 的拉曼光谱, 确定了在实验条件下只生成单一的萃合物物种, 并结合萃取反应机理推测了萃合物的组成为 UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O。从负载有机相中通过溶剂缓慢挥发法得到了与萃合物组成一致的配合物晶体。X 射线单晶衍射分析的结果表明, 配合物属于三斜晶系, 空间点群为 P1, 晶胞参数为:  $a=11.235 \text{ \AA}$  (1 Å=0.1 nm),  $b=15.806 \text{ \AA}$ ,  $c=16.522 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=61.612^\circ$ ,  $\beta=71.670^\circ$ ,  $\gamma=79.875^\circ$ ;  $Z=2$ 。配合物晶体中, 每个 UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 配合物分子以相互独立的结构单元存在, 其中两个 A 均以二齿配体的形式通过各自的 2 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 1 个水分子共同形成铀酰离子常见的五角双锥的配位结构。

**关键词:** 二叔丁基苯二硫代磷酸; 萃取; U(VI); 单晶结构

中图分类号: TL24; O641.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)01-0010-08

doi: 10.7538/hhx.2026.YX.2023051

## Extraction Behavior of U(VI) by Di(*tert*-Butylbenzene)dithiophosphinic Acid

XIA Tiantian<sup>1</sup>, DENG Qin<sup>1</sup>, SUI Qiaorui<sup>1</sup>, LIU Qian<sup>1,\*</sup>, YANG Qi<sup>1</sup>,  
YANG Suliang<sup>1</sup>, TIAN Guoxin<sup>1,2</sup>

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract:** The extraction of U(VI) from 1.0 mol/L NaNO<sub>3</sub> using di(*tert*-butylbenzene)dithiophosphinic acid(donated as HA) in xylene as the organic phase has been investigated, and the extracted complex has been structurally and thermodynamically analyzed. By revealing the effect of pH values, the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in aqueous phase, and the concentration of HA in the organic phase on the distribution ratio of U(VI) between the two phases, it is confirmed that the extraction is governed by the cation-exchange mechanism described by the following equation:  $UO_{2,a}^{2+} + 2HA_o = UO_2A_{2,o} + 2H_a^+$ , where a and o in subscript

收稿日期: 2023-05-14; 修订日期: 2024-05-13

\* 通信联系人: 柳 倩

represent the aqueous and organic phases. The extraction equilibrium constant( $\lg K_{ex}$ ) is determined to be  $-2.29 \pm 0.09$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Compared with the extraction of An(III) and Ln(III) by HA and dialkyl dithiophosphonic acid, it is found that the substituents have little influence on the extraction of U(VI), but have obvious influence on the extraction of An(III) and Ln(III). The relative content of water to the extracted U(VI) in the organic phase is determined by Karl-Fischer method, and the formation of single extracted complex species is confirmed by the unique Raman peak of  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  unit for the organic phase of varying U(VI) loading, then the molecular formula of the extracted complex is proposed as  $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Crystal of  $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was prepared from the organic phase loaded with appropriated U(VI) with slow vaporization of the xylene solvent. X-ray single crystal diffraction analysis results show that the complex belongs to the triclinic system with  $P1$  point group, and the unit cell parameters are:  $a=11.235\text{ \AA}$  ( $1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$ ),  $b=15.806\text{ \AA}$ ,  $c=16.522\text{ \AA}$ ;  $\alpha=61.612^\circ$ ,  $\beta=71.670^\circ$ ,  $\gamma=79.875^\circ$ ;  $Z=2$ . In the solid compound, each complex  $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  molecule exists as separated unit in which two  $\text{A}^-$  anion provide their sulfur atoms together with one water molecule coordinating with  $\text{UO}_2^{2+}$  in the equatorial plan to form a common bipyramidal geometry in uranyl complexes. The U—S bond lengths of the extracted complex are 2.853, 2.842, 2.871  $\text{\AA}$  and 2.862  $\text{\AA}$ , and the U=O bond lengths of uranyl are 1.765  $\text{\AA}$  and 1.764  $\text{\AA}$ , which are close to those of other reported complexes of thiophosphonic acid ligands with uranyl, but the U—S bond of crystal of  $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is more asymmetric.

**Key words:** di(*tert*-butylbenzene)dithiophosphonic acid; extraction; U(VI); single crystal structure

为满足核燃料循环过程中各种化学分离体系的要求,需研发不同性能的萃取剂及相应的分离流程。以硫原子为配位原子的配体因其对锕系元素离子和作为主要裂变产物的镧系元素离子的配位性能不同而受到关注。一般认为,尽管锕系元素离子和镧系元素离子均属于硬的路易斯酸,但锕系元素离子稍软一些,在与软的硫原子配位时能形成一定程度的共价键从而结合力更强一些,由此可设计分离体系以实现锕系与镧系元素离子的分离<sup>[1]</sup>。一个典型的例子是20世纪90年代清华大学Zhu等<sup>[2]</sup>发现的以二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(HBTMPDTP, 纯化Cyanex301)为代表的二硫代膦酸对三价锕系元素离子和镧系元素离子优异的选择分离性能<sup>[3-6]</sup>。近三十年来,对该体系的研究一直是世界上核燃料循环分离领域的一个热点。但以往的研究基本集中在二硫代膦酸与三价锕系及镧系元素离子的配位化学及分离性能方面,很少有研究工作涉及其它价态的锕系元素离子与这一类典型的二齿阴离子型含硫配体的相互作用。另外,最近的研究结果表明,尽管纯化Cyanex301对三价镧系元素离子的萃取是通过阳离子交换机理进行的,但在有机相中形成的萃合物物种并不是单一的,而是随萃取条件改变<sup>[7]</sup>。在几种萃合物物种中,最引人

注目的是金属离子完全水合的物种,其中的三个二烷基二硫代膦酸萃取剂阴离子的六个硫原子不参与和镧系元素离子的配位,只是在水合层外平衡中心金属离子的电荷。尽管这一例子与普遍认识中三价锕系元素离子是稍偏软一点的硬酸、与较软的硫原子配体结合比三价镧系元素离子的结合稍强的概念不相悖,但与以往理论研究及对实验现象的定性解释的起始切入点相差甚远。前期的理论研究几乎均集中在比较组成和结构相对应的锕系及镧系元素离子配合物中配位键共价性不同这一点上,几乎没有研究意识到二者萃合物不同这一可能性。

为进一步了解锕系元素离子与含硫等软配位原子配体的配位特性,近年来也有一些工作研究了二硫代膦酸对U(VI)的萃取性能及配位化学<sup>[8]</sup>。结果表明,该类萃取剂对U(VI)的萃取机理与通常的一元酸性萃取剂类似,是单纯的离子交换机理。当一个铀酰离子被萃取时,两分子的二硫代膦酸参与萃取反应,将两个质子交换到水相,但还没有看到关于萃合物组成和结构的研究。已有研究<sup>[9]</sup>报道了在极性有机溶剂中合成的小分子二硫代膦酸与铀酰离子的配合物晶体,这些固体化合物在结构上共同的特点是铀酰离子赤道面的配位数均为5,其中两个二齿配位的二硫代膦

酸提供4个配位硫原子,1个溶剂分子(如甲醇或乙腈)提供1个配位氧原子或氮原子,或者由夹杂的水分子提供1个配位氧原子。

本工作拟探究二硫代膦酸类萃取剂对铀酰离子的萃取行为以及相关的配位化学。合成一种芳香基取代的二叔丁基苯二硫代膦酸(di(*tert*-butylbenzene)dithiophosphinic acid, HA)(结构示于图1),研究其对U(VI)的萃取性能,并测定形成的萃合物/配合物组成和结构,进一步丰富含硫配体和锕系元素离子的配位化学,为选择性萃取剂的研发提供更多的信息。

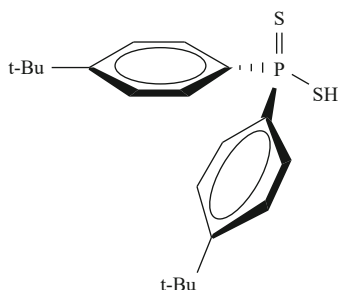


图1 二叔丁基苯二硫代膦酸结构式

Fig. 1 Structural formula of di(*tert*-butylbenzene)-dithiophosphinic acid

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和材料

二叔丁基苯二硫代膦酸:参考文献[10]的方法合成并纯化,产品经 $^{31}\text{P}$  NMR谱表征和培养晶体进行结构分析,结果示于图2,确认了合成的化合物为目标萃取剂,通过酸碱滴定方法确定其纯度大于98%;二甲苯、硝酸钠、氢氧化钠、硝酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;pH标准缓冲溶液(pH为4.00、7.00、10.00),上海三信仪表厂;硝酸铀酰溶液通过用硝酸溶解三氧化铀粉末的方法制备,其中铀及自由酸的浓度用吸收光谱和拉曼光谱分析方法<sup>[11-12]</sup>确定;卡尔费休库伦法试剂Coulomat AG,霍尼韦尔贸易(上海)有限公司;配制溶液使用的去离子水均采用Millipore Milli-Q超纯水机制备。

### 1.2 分析仪器

Cary 7000 UV-Vis-NIR分光光度计,美国Agilent Technologies公司;ZWY-2012C型气浴式恒温培养振荡器,上海智城分析仪器制造有限公司;TDL-60B型离心机,上海安亭科学仪器厂;Orion

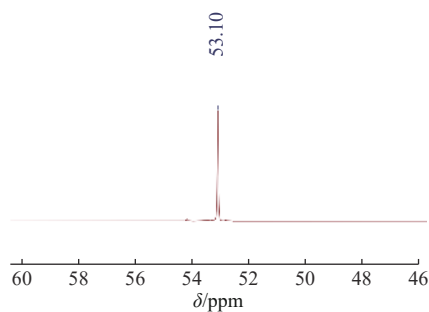


图2 二叔丁基苯二硫代膦酸 $^{31}\text{P}$  NMR谱

Fig. 2  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of di(*tert*-butylbenzene)-dithiophosphinic acid

starA211型pH计,美国Thermo公司;OPTIMA 8000型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES),美国Perkin Elmer公司;InVia型共焦显微拉曼光谱仪,英国Renishaw公司;852型卡尔费休水分测定仪,瑞士Metrohm公司;XtaLAB Synergy R衍射仪,日本Rigaku公司。

### 1.3 实验方法

#### (1) HA萃取U(VI)

以HA的二甲苯溶液为有机相、含有1.0 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的1.0 mol/L  $\text{NaNO}_3$ 溶液为水相,相比1:1,在设定温度为25℃的恒温振荡器中振荡萃取30 min(前期预实验结果显示,萃取反应5 min后即可到达平衡)后,离心分相。将有机相用等体积的1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ 溶液于25℃反萃,离心分相。分别取萃余水相和反萃水相稀释后用ICP-OES光谱仪测定其中铀浓度。

以HA的二甲苯溶液为有机相,通过1.0 mol/L  $\text{NaOH}$ 调节皂化度为10%~50%,以含有常量 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的1.0 mol/L  $\text{NaNO}_3$ 溶液为水相,相比1:1,反应平衡后分相。取部分负载有机相用等体积的1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ 于25℃反萃。离心分相后,分别取萃余水相和反萃水相于石英比色池中测量其吸收光谱,以获得其中U(VI)的浓度。用pH计测量萃余水相的pH值。用毛细管取少量负载有机相,封口后在显微拉曼光谱仪上,用532 nm的激发光,以1%的光强,累计三次采集拉曼光谱。

本工作的萃取剂浓度均低于0.2 mol/L,因此不考虑萃取剂二聚的形式<sup>[13]</sup>。

U(VI)的萃取分配比 $D$ 为:

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

式中: $c_o(\text{U})$ 、 $c_a(\text{U})$ ,分别为U在有机相和水相中

的浓度。

### (2) 卡尔费休库伦法测量有机相的水含量

定量取负载 U(VI) 的有机相, 加入适量甲醇稀释助溶, 再加入吡啶/水杨酸-甲醇溶液作为缓冲剂, 用 I<sub>2</sub>-甲醇溶液滴定负载有机相至黄色(将 I<sub>2</sub> 作为该体系的指示剂), 此时体系中萃取剂的 SH 官能团被 I<sub>2</sub> 氧化, 完全转化为—S—S—结构, 不再干扰后续含水量测定的反应。用微量取样器定量取预处理后的有机相加入卡尔费休水分测定仪的测量池中, 用卡尔费休库伦法测量样品含水量。

### (3) HA 晶体及其与 U(VI) 配合物晶体的培养及测定

通过缓慢挥发法, 从 HA 的二甲苯溶液中得到了满足单晶衍射分析要求的配体分子单晶 (CCDC 号: 2251674); 同样通过缓慢挥发法从负载 U(VI) 的有机相 (皂化度为 95%) 中得到了亮黄色的配合物晶体 (CCDC 号: 2249919)。在显微镜下挑选形状规则、透光度好的单晶进行 X 射线单晶衍射分析。单晶衍射数据在 XtaLAB Synergy R 衍射仪上于 100 K 下获得, 使用 Olex2 对结构进行求解, 获得键长、键角、晶胞参数等相关数据。HA 与 UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 晶体结构基本参数列入表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取机理研究

**2.1.1 平衡水相 pH 值对萃取的影响** 在酸性萃取剂萃取金属离子的过程中, pH 值是影响分配比的关键因素。平衡水相 pH 值对 HA 的二甲苯溶液从 1.0 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液中萃取 U(VI) 的影响示于图 3。由图 3 可知: 在研究的 pH 值范围内, HA 萃取 U(VI) 的分配比 (*D*) 随 pH 值的增大而增大; lg *D* 随 pH 变化的直线斜率为 2.05, 接近于 2, 因此可推测萃取 1 个铀酰离子到有机相的同时, 有机相中两个 HA 上的 H<sup>+</sup> 被交换到水相中。

**2.1.2 萃取剂浓度对萃取的影响** 萃取剂浓度对 HA 萃取 U(VI) 的影响示于图 4。由图 4 可知: HA 萃取 U(VI) 的分配比随萃取剂浓度增大而增大, lg *D*-2pH 随 lg*c*(HA) 变化呈线性关系, 直线斜率为 1.98, 接近于 2, 即萃取 1 个铀酰离子需要两个 HA 分子参与形成萃合物, 两个萃取剂分子解离质子后以阴离子形式与铀酰离子形成中性萃合物, 解离的两个质子被交换到水相。

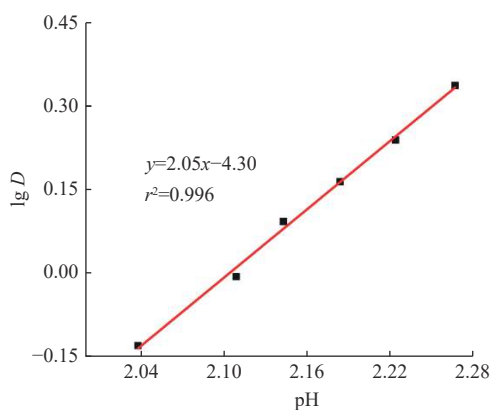
表 1 HA 与 UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 晶体结构基本参数

Table 1 Basic parameters of crystal structures of HA and UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

参数	HA	UO <sub>2</sub> A <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
化学式	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> U
相对分子质量	362.50	1011.04
测量温度/K	100	100
晶系	三斜	三斜
空间点群	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
晶胞尺寸	<i>a</i> =9.9308(10) nm <i>b</i> =10.9588(9) nm <i>c</i> =11.3511(11) nm	<i>a</i> =11.2347(5) nm <i>b</i> =15.8058(7) nm <i>c</i> =16.5220(7) nm
<i>α</i> /(°)	61.563(9)	61.612(4)
<i>β</i> /(°)	69.249(9)	71.670(4)
<i>γ</i> /(°)	68.971(9)	79.875(4)
晶胞体积/nm <sup>3</sup>	988.28(19)	2448.9(2)
单位晶胞分子数	2	2
晶体密度(计算)/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.218	1.371
吸收系数/mm <sup>-1</sup>	3.164	3.580
<i>F</i> (000)	388.0	1008.0
晶体尺寸/mm <sup>3</sup>	0.15 × 0.15 × 0.15	0.2 × 0.2 × 0.2
辐射参数	Cu K $\alpha$ ( $\lambda$ =1.54184 nm)	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ =0.71073 nm)
$\theta$ /(°)	9.09~153.204	6.674~61.976
衍射指标范围	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
衍射点收集	10900	39810
独立衍射点	3934 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =0.0822, <i>R</i> <sub>sigma</sub> =0.0899]	12374 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =0.0643, <i>R</i> <sub>sigma</sub> =0.0814]
数据限制性参数	3934/39/249	12374/257/461
基于 <i>F</i> <sup>2</sup> 的 GOOF 值	1.053	1.020
可观测衍射点	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0604,	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0462,
残差因子	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1640	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1054
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]		
全部衍射点	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0684,	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0755,
残差因子 <i>R</i>	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1751	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1140
精修后残余	0.49, -0.65 e/nm <sup>-3</sup>	1.09, -1.19 e/nm <sup>-3</sup>
电子密度峰、谷值		

注: 晶胞尺寸括号中数字为标准不确定度; *R*<sub>int</sub>, 数据还原与结构精选的残差因子; *R*<sub>1</sub>, 结构模型与真实模型的残差因子; *wR*<sub>2</sub>, 结构模型与真实模型的加权重的残差因子; *I*, 衍射强度;  $\sigma$ , 平均标准偏差; *R*[*I* > 2 $\sigma$ (*I*)], 可观测衍射点残差因子。

**2.1.3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对萃取影响** 尽管上述两个利用斜率法研究萃合物组成的实验, 已经证实 HA 对 U(VI) 的萃取机制为阳离子交换。但斜率法实验

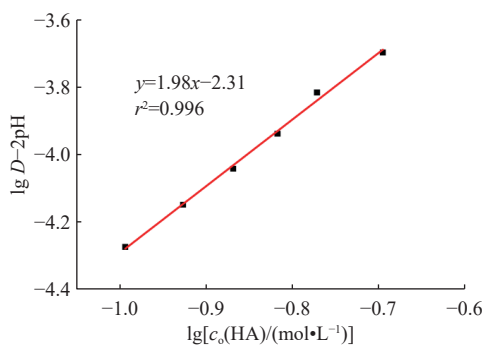


有机相: 0.11 mol/L HA 的二甲苯溶液;

水相: 1.0 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -1.0 mol/L  $\text{NaNO}_3$ ; 25  $^\circ\text{C}$ 。

图3 平衡水相 pH 值对 U(VI) 萃取分配比的影响

Fig. 3 Effect of pH value of aqueous phase on extraction of U(VI)



有机相: HA 的二甲苯溶液;

水相: 1.0 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -1.0 mol/L  $\text{NaNO}_3$ ; 25  $^\circ\text{C}$ 。

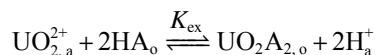
图4 萃取剂浓度对 U(VI) 萃取分配比的影响

Fig. 4 Effect of concentration of extractant(HA) in organic phase on extraction of U(VI)

中萃取剂的量相对于被萃取的金属离子是大大过量的,并不能排除对常量金属离子的萃取有其它的萃取机制,如  $\text{NO}_3^-$  对萃取机制的影响。因此,本工作考察了 0.1 mol/L HA 的二甲苯溶液萃取常量 U(VI) 时  $\text{NO}_3^-$  参与萃取反应的情况。用等体积的 1.0 mol/L 高氯酸溶液反萃负载常量 U(VI) 的有机相以及可能与之共萃的  $\text{NO}_3^-$ 。测量反萃水相的拉曼光谱以确定其中 U(VI) 和  $\text{NO}_3^-$  的含量。 $\text{NO}_3^-$  浓度低于 1.8 mol/L 时,等浓度的 U(VI) 和  $\text{NO}_3^-$  的拉曼光谱特征峰强度(分别在  $870\text{ cm}^{-1}$  和  $1043\text{ cm}^{-1}$ )的比值约为  $0.85(\text{U(VI)} : \text{NO}_3^-)$ <sup>[10]</sup>。而本工作的反萃水相中  $\text{NO}_3^-$  的含量远低于 U(VI)。据此可推断  $\text{NO}_3^-$  不参与 HA 对 U(VI) 的萃取反应。即,在实验酸度及浓度范围内,HA 对常量 U(VI)

的萃取同样符合阳离子交换机制。

**2.1.4 萃取反应平衡常数** 依据上述实验结果,可推测在低酸度时,HA 的二甲苯溶液对  $\text{NaNO}_3$  溶液中 U(VI) 的萃取反应方程为:



表观萃取反应平衡常数  $K_{\text{ex}}$  为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c_o(\text{UO}_2\text{A}_2)c_a^2(\text{H}^+)}{c_a(\text{UO}_2^{2+})c_o^2(\text{HA})} \quad (2)$$

将式(2)等号两侧取对数,可得:

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg D - 2\text{pH} - 2\lg c_o(\text{HA}) \quad (3)$$

变换形式,式(3)可分别由以下两式表示:

$$\lg D = 2\text{pH} + \lg K_{\text{ex}} + 2\lg c_o(\text{HA}) \quad (4)$$

$$\lg D - 2\text{pH} = 2\lg c_o(\text{HA}) + \lg K_{\text{ex}} \quad (5)$$

由式(4),萃取剂浓度不变而改变萃取后平衡水相的 pH 值,以  $\lg D$  对 pH 值作图,可得图 3。即图 3 中拟合直线的截距即为  $\lg K_{\text{ex}} + 2\lg c_o(\text{HA})$ 。相应,由式(5)可知图 4 中直线的截距即为  $\lg K_{\text{ex}}$ 。由图 3 和图 4 分别计算所得  $\lg K_{\text{ex}}$  分别为  $-2.40 \pm 0.02$  和  $-2.23 \pm 0.06$ 。对于 HA 萃取常量 U(VI) 的过程,考虑到 U(VI) 与  $\text{NO}_3^-$  的配位作用以及萃取前后有机相中萃取剂的浓度变化,  $K_{\text{ex}}$  以式(6)进行计算:

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg c_o(\text{UO}_2\text{A}_2) - 2\text{pH} - \lg c_a(\text{UO}_2^{2+}) - 2\lg c_o(\text{HA}) \quad (6)$$

由式(6)计算得到的萃取反应表观平衡常数列于表 2。不同皂化度(Y)条件下的萃取反应表观平衡常数基本一致,说明不同皂化条件下萃取反应一致。其  $\lg K_{\text{ex}}$  值为  $-2.27 \pm 0.04$ ,与 HA 萃取微量金属离子的斜率法计算所得平衡常数非常接近。说明上述萃取反应方程能够很好地代表 HA 萃取 U(VI) 的化学反应。图 3 和图 4 计算所得  $\lg K_{\text{ex}}$  与表 2 计算所得  $\lg K_{\text{ex}}$  取平均值,得到 25  $^\circ\text{C}$  时 HA 萃取 U(VI) 的  $\lg K_{\text{ex}} = -2.29 \pm 0.09$ 。从文献[8]数据中推算,纯化 Cyanex301(HBTMPDTP)萃取 U(VI) (稀释剂为正十二烷)的  $\lg K_{\text{ex}}$  数值为  $-2.2$ ,与 HA 萃取 U(VI) 的  $\lg K_{\text{ex}}$  很接近,说明取代基对二硫代磷酸萃取 U(VI) 的影响不显著。这一结果与二硫代磷酸萃取三价铜系和镧系元素离子的结果不同,取代基对这类萃取剂萃取三价离子的能力有明显影响<sup>[3-6]</sup>。

## 2.2 萃合物组成和结构

**2.2.1 萃合物中水分子含量分析** 从上面的萃取

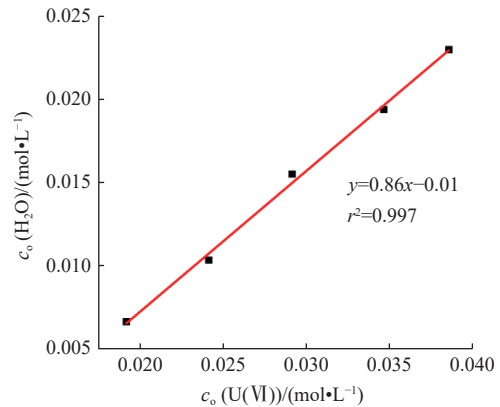
表2 HA萃取常量U(VI)的表现反应平衡常数

皂化度/%	pH	$c_o(\text{UO}_2\text{A}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\lg K_{\text{ex}}$
10	2.05	0.0071	-2.22
20	2.19	0.0099	-2.23
30	2.31	0.0118	-2.28
40	2.43	0.0148	-2.28
50	2.59	0.0177	-2.34
			$(-2.27 \pm 0.04)$

注: 有机相: 0.073 mol/L HA的二甲苯溶液; 水相: 0.039 mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.0 \text{ mol/L NaNO}_3$ ; 25 °C; 括号中数值为平均值。

机理研究结果可看出, 2个萃取剂阴离子与U(VI)形成萃合物时可能均以2个硫原子在其赤道面配位, 2个萃取剂共可以提供4个硫原子与U(VI)配位。已知结构的铀酰离子化合物中大多数铀酰离子赤道面配位数为5或6, 因此推测萃合物中可能有其它的配位原子与2个萃取剂离子提供的4个硫原子一起满足铀酰离子的赤道面配位数为5或6的配位空间。在上述 $\text{NO}_3^-$ 是否参与萃取反应的实验中, 用皂化度从低到高至接近95%的有机相萃取铀酰离子时, 萃取反应基本不变, 说明在萃取过程中有机相中自由的萃取剂分子和 $\text{NO}_3^-$ 均不参与萃合物生成, 体系中唯一未研究的可能配体是水分子, 即水分子可以与铀酰离子同时被萃入有机相来满足铀酰离子的配位空间而不影响萃取过程的电荷平衡。另外, 从已经发表<sup>[8-9]</sup>的为数不多的几个二硫代磷酸与U(VI)的配合物结构知道, 尽管制备方式不同, 但共同的特征是除了2个二硫代磷酸提供的4个硫配位原子外, 均有1个来自水分子或醇分子的氧原子参与配位。已经有相关工作研究过用卡尔费休库仑法测定二硫代磷酸萃取体系平衡有机相中的水含量。文献<sup>[14]</sup>报道HBTMPDTP及其萃取反应产物会被卡尔费休库仑试剂中的 $\text{I}_2$ 完全氧化为联硫, 并且初始HBTMPDTP浓度相同时, 不同负载量的样品消耗的 $\text{I}_2$ 的质量基本相等, 且与空白样品(未萃取金属离子的样品)接近。首先对有机相样品进行 $\text{I}_2$ -甲醇滴定预处理, 再用卡尔费休库仑法测定预处理后样品的含水量。通过减去空白样品的含水量消除添加的其他试剂对测定的影响, 进而得到有机相中与被萃取铀酰所结合的水分子的含量。将其与U(VI)萃合物浓度作

图, 结果示于图5。由图5可知: 线性拟合所得直线的斜率接近于1, 说明每个萃合物分子中含有1分子的水。



有机相: 0.18 mol/L HA的二甲苯溶液;

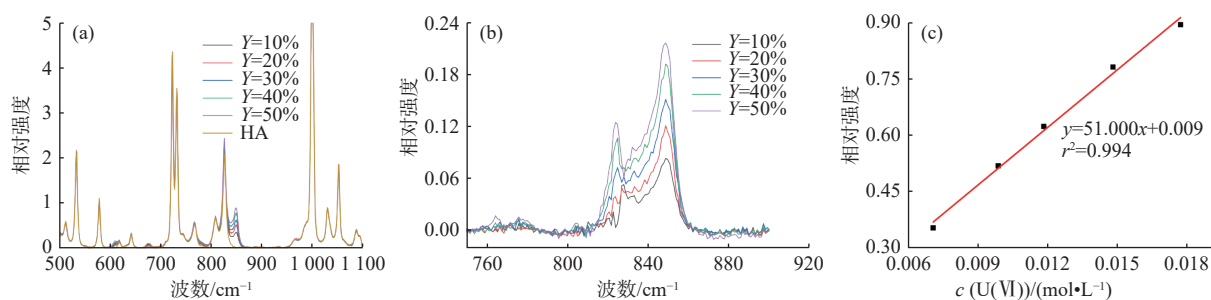
水相: 0.1 mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.0 \text{ mol/L NaNO}_3$ ; 25 °C。

图5 有机相中U(VI)浓度与有机相含水量的关系

Fig. 5 Relationship between U(VI) concentration and water content in organic phase

**2.2.2 负载有机相的拉曼光谱** 不同皂化度的HA的二甲苯溶液萃取常量U(VI)的负载有机相的拉曼光谱, 用 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 处苯环的特征峰进行归一化处理示于图6(a)。如图6(a)所示, HA萃取U(VI)后 $850 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了铀的特征峰。未负载金属离子的HA二甲苯溶液的拉曼光谱在 $618 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个单峰, 随着萃入有机相的U(VI)浓度升高, P=S的伸缩振动带逐渐在 $610 \text{ cm}^{-1}$ 处出现新的峰。不同皂化度(10%~50%)的负载有机相与空白的HA的二甲苯溶液的拉曼光谱在其他区域形状基本一致。负载有机相的拉曼光谱减去空白有机相的拉曼光谱得到萃合物的拉曼光谱示于图6(b)。如图6(b)所示, 不同皂化度的萃合物拉曼光谱形状基本一致。有机相中U(VI)浓度与铀的特征峰峰强的关系示于图6(c)。如图6(c)所示, 随着有机相的负载量的增加, 铀的特征峰强也随之线性增强。由于萃合物溶解度低, 高皂化度的样品的萃合物极易析出, 采集负载有机相清液的拉曼光谱, 变化趋势与低皂化度的样品一致。因此推测HA的二甲苯溶液萃取常量U(VI)的萃合物种类以及萃取表现反应式只有一种。

**2.2.3  $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物晶体** 配体HA的晶体结构和从负载有机相中缓慢蒸发溶剂得到的配合物 $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构示于图7。在 $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



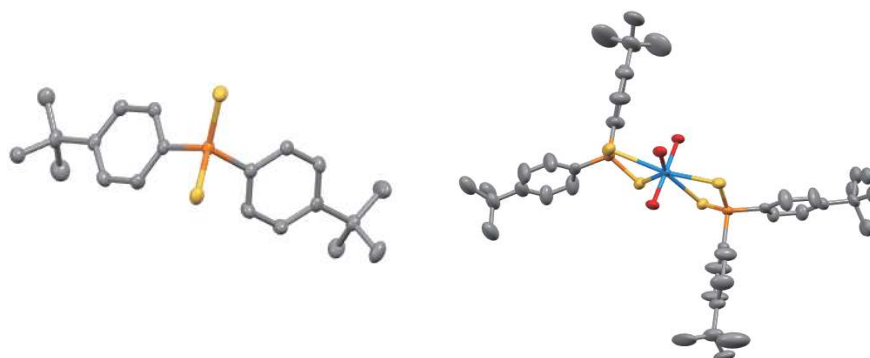
有机相: 0.073 mol/L HA 的二甲苯溶液; 水相: 0.039 mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.0 \text{ mol/L NaNO}_3$ ; 25 °C。

图6 负载有机相拉曼光谱(a)、萃合物拉曼光谱(b)以及有机相中U(VI)浓度与850  $\text{cm}^{-1}$ 处峰强的关系(c)  
(以1600  $\text{cm}^{-1}$ 处峰强进行归一化处理)

Fig. 6 Raman spectra of loaded organic phase(a), Raman spectra of extracted complex(b), and relationship between concentration of U(VI) in organic phase and peak intensity at 850  $\text{cm}^{-1}$ (c)(normalized with peak intensity at 1600  $\text{cm}^{-1}$ )

晶体中, A<sup>-</sup>以二齿的形式配位, 参与配位的4个S原子和水分子的1个O原子占据铀酰的赤道面, 形成双锥五面体结构。UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O晶体的U—S键长为2.853、2.842、2.871、2.862 Å (1 Å = 0.1 nm), 铀酰的U=O键长为1.765、1.764 Å, 与其他硫代磷酸类配体与铀酰的配合物晶体键长<sup>[12,14]</sup>比较接

近, 但是UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O晶体的U—S键更不对称。配合物晶体是从负载有机相中生成, 并且与推测的萃合物组成一致, 因此认为负载有机相中的萃合物结构与配合物晶体结构基本一致。HA、其他取代基二硫代磷酸<sup>[8-9]</sup>与U(VI)的配合物晶体的部分键长与键角列入表3。



橙色——P, 黄色——S, 灰色——C,  
红色——O, 蓝色——U。

图7 HA(左)与UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(右)晶体结构图(略去H原子)

Fig. 7 Crystal structures of HA(left) and UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(right)(omitting hydrogen atom)

表3 HA、其他取代基二硫代磷酸<sup>[8-9]</sup>与U(VI)的配合物晶体的部分键长与键角

Table 3 Partial bond lengths and bond angles of crystal of complexes of HA and other dithiophosphinic acids<sup>[8-9]</sup> with U(VI)

化合物	U—O键长/Å	U—S键长/Å	O <sub>1</sub> —U—O <sub>2</sub> 键角/(°)
UO <sub>2</sub> A <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.765(3)/1.764(3)	2.853(6)/2.842(6) 2.871(4)/2.862(1)	176.0(2)
UO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> PL <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.780(4)/1.774(4)	2.830(2)/2.834(2) 2.853(2)/2.843(2)	176.6(2)
UO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> PL <sup>II</sup> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.774(3)/1.774(3)	2.856(9)/2.856(9) 2.861(9)/2.861(9)	177.1(4)

注: L<sup>I</sup>: 甲基; L<sup>II</sup>: 邻三氟甲基二苯基; 括号中数字为标准不确定度。

### 3 结论

通过测定萃取剂浓度、皂化度、 $\text{NO}_3^-$ 与二叔丁基苯二硫代膦酸(HA)的二甲苯溶液萃取U(VI)的关系,确定HA萃取U(VI)的机理为阳离子交换反应,得到25℃时, $\lg K_{\text{ex}} = -2.29 \pm 0.09$ 。通过拉曼光谱表征不同皂化度的负载有机相,确认了萃合物只有一个物种。结合有机相中含水量的测定,确认该萃合物化学组成为 $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。从负载U(VI)有机相中通过溶剂缓慢挥发法得到了与萃合物化学组成一致的配合物晶体。晶体结构测定表明: $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物中2个 $\text{A}^-$ 以二齿的形式占据U(VI)的赤道面,剩下1个配位点被一个水分子的O原子所占据。比较二叔丁基苯二硫代膦酸和二烷基二硫代膦酸对U(VI)的萃取发现,取代基对U(VI)的萃取影响很小,后续的研究需对这一现象进行深入探究。

#### 参考文献:

- [1] Sasaki Y, Morita K, Saeki M, et al. Precious metal extraction by *N, N, N', N'*-tetraoctyl-thiodiglycolamide and its comparison with *N, N, N', N'*-tetraoctyl-diglycolamide and methylimino-*N, N'*-dioctylacetamide[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 576-584.
- [2] Zhu Y. The separation of americium from light lanthanides by Cyanex301 extraction[J]. *Radiochim Acta*, 1995, 68(2): 95-98.
- [3] Tian G, Zhu Y, Xu J. Extraction of Am(III) and Ln(III) by dialkyldithiophosphinic acid with different alkyl groups[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2001, 19(6): 993-1005.
- [4] 严强,徐超,陈靖.先进核燃料循环中基于二硫代次膦酸配体的三价镧分离研究:从基础化学到流程开发[J].清华大学学报(自然科学版),2021,61(4):312-321.
- [5] Peterman D R, Greenhalgh M R, Tillotson R D, et al. Selective extraction of minor actinides from acidic media using symmetric and asymmetric dithiophosphinic acids[J]. *Sep Sci Technol*, 2010, 45(12-13): 1711-1717.
- [6] 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.
- [7] Guo Q, 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.
- [8] 孟德超.硫代次膦酸及其衍生物对U(VI)的萃取和配位化学研究[D].北京:清华大学,2018.
- [9] Pinkerton A A, Ahlers F P, Greiving H F, et al. Dithiophosphinate complexes of the  $\text{UO}_2^{2+}$  ion containing a coordinated water molecule: solid state structures and stereochemical rigidity in solution[J]. *Inorg Chim Acta*, 1997, 257(1): 77-81.
- [10] 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(7): 1864-1866.
- [11] 柳倩,杨素亮,田国新.光谱学方法在镧系/镧系元素配位化学研究中的应用[J].原子能科学技术,2019,53(10): 1797-1808.
- [12] Liu Q, Zhang Q, Yang S, et al. Raman spectral titration method: informative technique for studying complexation of uranyl with uranyl(VI)-DPA/oxalate systems as examples[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(39): 13180-13187.
- [13] 陈靖.二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸萃取分离镧与镧系元素[D].北京:清华大学,1996.
- [14] 何喜红.(硫代)次膦酸萃取三价镧的性能及萃合物结构研究[D].北京:清华大学,2014.