

文章编号:0253-9950(2007)01-0023-04

2,6-双(5,6-二异丙基-1,2,4-三唑-3)吡啶 对镅和铕的萃取

程琦福,叶国安,唐洪彬,蒋德祥,叶玉星,朱志轩

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:为了解 2,6-双(5,6-二异丙基-1,2,4-三唑-3)吡啶(*iPr*-BTP)在硝酸介质中对镅和铕的萃取行为,以 30% 辛醇/正十二烷溶液为稀释剂,考察了稀释剂的组成、萃取时间、硝酸浓度、萃取剂浓度及硝酸钠浓度对 *iPr*-BTP 萃取 Am(III)和 Eu(III)的影响,确定了萃合物组成和萃取反应方程式。实验结果表明,该萃取剂对镅的萃取能力较强,而对铕的萃取能力较弱。*iPr*-BTP 对 Am(III)和 Eu(III)的萃取反应方程式可表示为:



关键词: 2,6-双(5,6-二异丙基-1,2,4-三唑-3)吡啶(*iPr*-BTP); 萃取; 镅; 铕

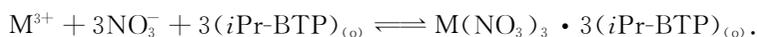
中图分类号: O614.354 文献标识码: A

Extraction of Am and Eu With *iPr*-BTP

CHENG Qi-fu, YE Guo-an, TANG Hong-bin, JIANG De-xiang, YE Yu-xing, ZHU Zhi-xuan

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

Abstract: Using 30% *n*-octanol/*n*-dodecane as diluent, the extraction behavior of Am(III) and Eu(III) from nitric acid solution was studied with 2,6-bis-(5,6-di-isopropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine (*iPr*-BTP). By investigating the influences of the concentration of nitric acid, the concentration of *iPr*-BTP, diluent composition and the contact time and the concentration of NaNO₃ on the distribution ratio of Am(III) and Eu(III), the composition of the extraction complexes and the extraction reaction equation were deduced. The extraction reaction equation may be expressed as follows:



The results show that the capability of extracting americium by *iPr*-BTP is higher than that of extracting europium.

Key words: 2,6-bis-(5,6-di-isopropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine (*iPr*-BTP); extraction; Am; Eu

如何有效地从高放废液(HLLW)中分离锕系元素并进行锕镧分离是人们十分关心的课题^[1]。三价锕系与镧系元素的价电子层结构相

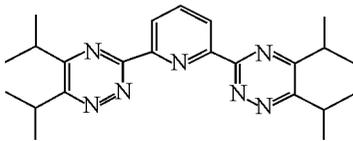
似,离子半径相近,化学性质极其相似,对它们进行分离是相当困难的。Musica^[2]提出含 N 和 S 的软配位体与三价锕系离子有易形成配合物的倾

向,因此能选择性地萃取三价锕系元素。文献[3]报道了三联吡啶(Terpy)与 α 溴代癸酸的协萃体系,在0.01 mol/L硝酸中,镅与铕的分离因数为7.5。文献[4]研究了2,4,6-三(2-吡啶)1,3,5-三氮苯(TPTZ)与 α 溴代癸酸的协萃体系,在0.05 mol/L硝酸中,镅与铕的分离因数为10。以上协萃体系都引入了伴阴离子。Kolarik等^[5]合成了双三嗪吡啶(BTPs)系列萃取剂。研究表明,用氯化四丙烯(TPH)作稀释剂,硝酸浓度为1~2 mol/L时,*n*Pr-BTP对镅和铕的分离因数达130。但文献[6]报道,*n*Pr-BTP易被氧化降解成醇类衍生物,酸性体系易发生水解。为了提高这类萃取剂的稳定性,文献[6]研究了*i*Pr-BTP及其稳定性,并选择*i*Pr-BTP用真实料液进行了热实验。本文拟合成*i*Pr-BTP,选择30%辛醇/正十二烷溶液为稀释剂,研究*i*Pr-BTP对镅和铕的萃取行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

*i*Pr-BTP,本实验室合成,合成方法同文献[7]。熔点为80~84℃。元素分析结果为:C,68.30%;H,7.68%;N,24.05%(计算值:C,68.15%;H,7.65%;N,24.20%)。¹H NMR结果为(δ):1.50(24H),3.4227(4H),8.1114(1H),8.7342(2H);MS分子离子峰为405。其分子结构如下:



²⁴¹Am和^{152,154}Eu由中国原子能科学研究院同位素研究所提供,放化纯度大于99.9%;其它试剂均为分析纯。

JLTO.2P-57600型高分辨率高纯锕 γ 谱仪,美国Canberra公司。

1.2 实验方法

将已知浓度的*i*Pr-BTP/30%辛醇-正十二烷有机相与相应的水相硝酸溶液预平衡后,弃去水相,加入含示踪量镅和铕的水相,于8 mL试管中

进行萃取,相比为1:1,温度为(25±1)℃,振荡15 min后离心分相。

示踪量镅和铕的分析:分别取一定量有机相和水相,用多道 γ 谱仪分别测量两相的 γ 计数 $N_{(o)}$ 、 $N_{(a)}$,用公式 $D = N_{(o)} / N_{(a)}$ 计算萃取分配比 D 。

2 结果和讨论

2.1 稀释剂对*i*Pr-BTP萃取镅和铕的影响

在水相硝酸浓度为0.3 mol/L的条件下,实验测定了不同种类稀释剂对*i*Pr-BTP萃取Am(III)和Eu(III)分配比的影响,结果列入表1。为了增加*i*Pr-BTP的溶解度,均加入30%的辛醇。由表1可见,稀释剂的极性对萃取分配比的影响较大,极性增加,分配比 D 减小,分配比递减次序为:烷烃>环烷烃>芳香烃。在煤油和正十二烷中,*i*Pr-BTP对镅和铕的萃取分配比相当,镅和铕的分离因数接近,而正十二烷的性能更为稳定。因此,本文采用30%辛醇/正十二烷作稀释剂。

2.2 *i*Pr-BTP对镅和铕的萃取动力学

0.02 mol/L *i*Pr-BTP/正十二烷-30%辛醇萃取镅和铕时,振荡时间的影响示于图1。由图1可见,*i*Pr-BTP对镅的萃取速率较快,振荡5 min已达到萃取平衡,而*i*Pr-BTP对铕的萃取速率较慢,15 min后才达到萃取平衡。因此,为了使Am和Eu都能达到萃取平衡,选择两相的振荡时间为15 min。图1中镅和铕分离因数 α (Am/Eu)的变化曲线表明,当萃取时间很短(小于2 min)时,镅和铕分离因数较大,此时镅的萃取分配比 $D > 10$ 。因此,工艺中可以利用镅和铕的动力学差异进行镅和铕的分离。

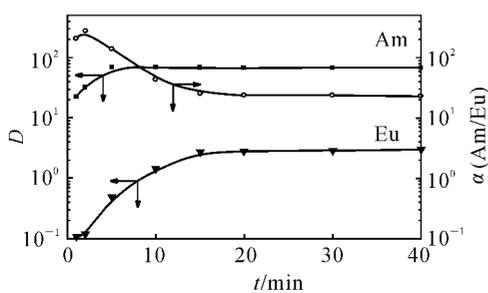
2.3 硝酸浓度对萃取分配比的影响

硝酸浓度对*i*Pr-BTP萃取Am(III)和Eu(III)的影响示于图2。由图2可看出,在硝酸介质中,*i*Pr-BTP对Am有较大的萃取分配比,而对Eu的分配比较小。这也证实了含软配位基的萃取剂对镅的萃取选择性要好于稀土元素。在0.2 mol/L HNO₃浓度以下,随硝酸浓度增加,分配比迅速增大,硝酸浓度在0.2~1.0 mol/L之间时,*i*Pr-BTP对Am(III)的萃取分配比基本不变。

表 1 稀释剂对 *iPr*-BTP 萃取镅和铕的影响Table 1 Effect of the diluent on the extraction of Am and Eu by *iPr*-BTP

稀释剂(Diluent)	<i>D</i>		$\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$
	Am	Eu	
正十二烷(Dodecane)	85.66	0.657	130.4
煤油(Kerosene)	89.65	0.611	146.7
环己烷(Cyclo hexane)	42.81	0.371	115.4
特丁基苯(Tert-butylbenzene)	0.56	0.023	24.3
二甲苯(Xylene)	0.29	0.012	24.2
二乙基苯(Diethylbenzene)	0.16	0.013	12.3

注(Note): $c(i\text{Pr-BTP})=0.02 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=0.3 \text{ mol/L}$

图 1 *iPr*-BTP 萃取 Am 和 Eu 的动力学Fig. 1 Kinetics of the extraction of Am and Eu by *iPr*-BTP

$c(i\text{Pr-BTP})=0.02 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=1.0 \text{ mol/L}$

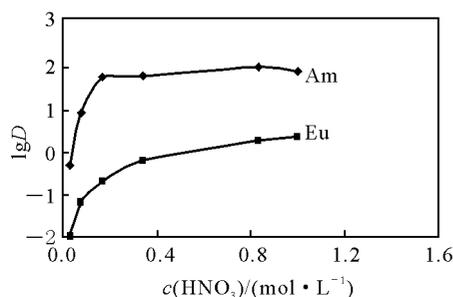


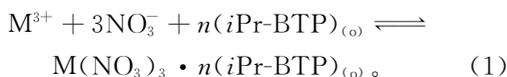
图 2 硝酸浓度对镅和铕分配比的影响

Fig. 2 Effect of HNO_3 concentration on the distribution ratio of Am and Eu

$c(i\text{Pr-BTP})=0.02 \text{ mol/L}$, $t=15 \text{ min}$

2.4 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

根据文献[8]对 *nPr*-BTP 萃取行为的研究, *iPr*-BTP 对 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的萃取反应方程式可表示为:



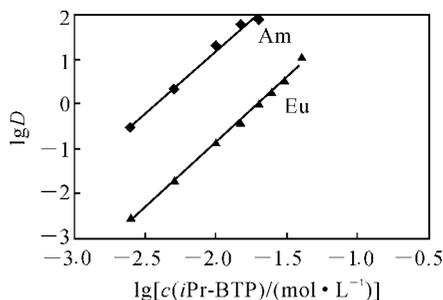
萃取反应的表观平衡常数表达式为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c(\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n(i\text{Pr-BTP}))_{(o)}}{c(\text{M}^{3+})c^3(\text{NO}_3^-)c^n(i\text{Pr-BTP})_{(o)}} = \frac{D(\text{M}^{3+})}{c^3(\text{NO}_3^-)c^n(i\text{Pr-BTP})_{(o)}} \quad (2)$$

$$D(\text{M}^{3+}) = \frac{c(\text{M}^{3+})_{(o)}}{c(\text{M}^{3+})_{(a)}} = K_{\text{ex}} \cdot c^3(\text{NO}_3^-) \cdot c^n(i\text{Pr-BTP})_{(o)} \quad (3)$$

$$\lg D(\text{M}^{3+}) = n \lg c(i\text{Pr-BTP})_{(o)} + 3 \lg c(\text{NO}_3^-) + \lg K_{\text{ex}} \quad (4)$$

固定平衡水相硝酸浓度, 改变萃取剂 *iPr*-BTP 的浓度, 以 $\lg D$ 对 $\lg c(i\text{Pr-BTP})$ 作图, 直线斜率为 n 。 *iPr*-BTP 浓度变化对萃取 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的影响示于图 3。由图 3 可知, 水相硝酸浓度为 1.0 mol/L 时, 萃取 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的直线斜率分别为 2.79 和 2.85。因此可以认为, *iPr*-BTP 萃取三价镅和铕的直线斜率近似为 3。即一个萃合物分子中含 3 个 *iPr*-BTP 分子。

图 3 *iPr*-BTP 浓度对萃取 Am 和 Eu 的影响Fig. 3 Dependence of the distribution ratio of Am and Eu on the concentration of *iPr*-BTP
 $c(\text{HNO}_3)=1.0 \text{ mol/L}$

2.5 硝酸钠浓度对 *iPr*-BTP 萃取的影响

水相硝酸钠浓度对 *iPr*-BTP 萃取镅和铕的影响关系示于图 4。从图 4 看出,随水相硝酸钠浓度的增大,镅和铕的分配比也逐渐增大,存在盐析效应。

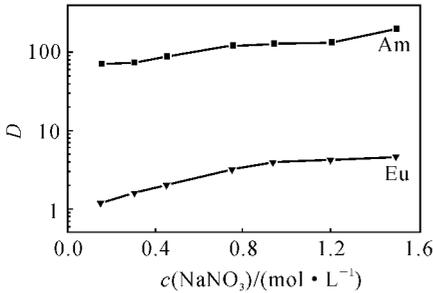


图 4 硝酸钠浓度对 *iPr*-BTP 萃取 Am 和 Eu 的影响

Fig. 4 Dependence of the distribution ratio of Am and Eu on the concentration of NaNO_3

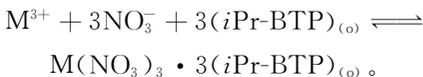
$c(i\text{Pr-BTP})=0.02 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=0.5 \text{ mol/L}$

3 结 论

(1) 在硝酸介质中,萃取剂 *iPr*-BTP/正十二烷+30%辛醇对 Am(III)有较高的萃取分配比。硝酸浓度为 0.2~1.0 mol/L 时,酸度对 *iPr*-BTP 萃取镅的影响较小。

(2) *iPr*-BTP 对镅的萃取动力学较快,而对铕的萃取动力学较慢,可以有效地利用镅和铕动力学的差异进行镅和铕的分离。

(3) *iPr*-BTP 对 Am(III)和 Eu(III)的萃取反应方程式可表示为:



(4) *iPr*-BTP 萃取镅和铕的行为表明,*iPr*-BTP 是一种较好的分离镅和铕的萃取剂,也证实了含软配位原子的萃取剂对三价锕系元素有较高的选择性。

参考文献:

- [1] 朱永贍. 十年来强放废液中锕系元素去除研究的进展[J]. 核化学与放射化学, 1989, 11(4): 212-222.
- [2] Musikas C. Actinide-Lanthanide Group Separation Using Sulfur and Nitrogen Donor Extractant: Actinide-Lanthanide Separation Proceeding of an International Symposium, Honolulu, 16-22, December, 1984 [C]. Singapore: World Scientific Publish, 1984: 19-30.
- [3] Andersson S, Ekberg C, Liljenzin J O, et al. Separation of Chemically Similar Elements Such as Trivalent Actinides and Lanthanides [C]// The Proceeding of the International Workshop on P&T and ADS Development. October 6-8, 2003. Belgian: Belgian Nuclear Research Centre, 2003.
- [4] Nomura K, Ozawa M, Zaka Y T. Study on Am/Eu Extraction and Separation With Acid Extractant and TPTZ, JAERI-Conf-2002-004[R]. Tokai: JAERI, 2002.
- [5] Kolarik Z, Müllich U, Gasner F. Selective Extraction of Am(III) Over Eu(III) by 2,6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines[J]. Solv Extr Ion Exch, 1999, 17(1): 23.
- [6] Hill C, Guillaneux D, Berthon L, et al. SANEX-BTP Process Development Studies, JAERI-Conf-2002-004[R]. Tokai: JAERI, 2002: 573-578
- [7] Case F H. The Preparation of 2,4- and 2,6-Bis-Triazinyl and Triazolynyl Derivatives of Pyridine[J]. J Heterocycl Chem, 1971, 8: 1 043-1 046.
- [8] Madic C, Hudson M J, Liljenzin J O, et al. New Partitioning Techniques for Minor Actinides; EUR 19149 [R]. Luxembourg: European Commissio, 2000.