

2-羟基-5-烷基苯乙肼萃取 Am^{3+} 和镧系元素的研究

I. 萃取条件的确定

侯瑞琴

焦荣洲

朱永贻

(西北核技术研究所,西安,710024)

(清华大学核能技术设计研究院,北京,100084)

研究了2-羟基-5-烷基苯乙肼(商品代号7804)萃取 Am^{3+} 和镧系元素时,平衡时间、温度、pH值、萃取剂浓度及料液中起始 Am^{3+} 和镧系元素浓度对各元素分配比的影响。研究表明,合适的萃取条件为:平衡时间30min、温度 $20 \pm 1 \text{ C}$ 、萃取剂浓度0.2mol/l、pH4.8-5.1。在此条件下,7804与 Am^{3+} 或镧系元素形成2:1配合物。7804萃取 Am^{3+} 及镧系元素的顺序为: $\text{Am} > \text{Eu} > \text{Sm} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{La}$ 。

关键词 Am^{3+} 镧系元素 萃取 2-羟基-5-烷基苯乙肼

近年来,高放废液的处理已受到各国科学家的关注。由核燃料后处理厂产生的高放废液含有乏燃料元件中的绝大部分裂变产物及少量锕系元素,其主要毒性来自半衰期长的锕系元素。将高放废液分成大体积非 α 废物和小体积 α 废物两部分,对高放废液的最终处置有很大意义^[1]。我国开发的TRPO流程^[1]可将全部锕系、镧系元素从高放废液中分离出来,三价的镅、镔与镧系元素经反萃后分在一组。为进一步减少 α 废物体积,需将 Am^{3+} (Cm^{3+}) 从镧系元素中提取出来。三价的镅与镧系元素的化学性质极其相近,它们的分离是相当困难的。2-羟基-5-烷基苯乙肼(7804)是核工业北京化工冶金研究院合成的肼类萃取剂,其螯端原子为N、O,由软硬酸碱原理^[2]可知,这类萃取剂优先萃取锕系元素,有利于 Am^{3+} 与镧系元素的分离。本文系统研究各种萃取条件对7804萃取剂萃取镅及镧系元素的影响,选取合适的萃取条件。对适于 Am 和镧系元素分离的萃取剂进行探索。

1 实验部分

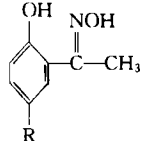
1.1 试剂

7804,核工业北京化工冶金研究院产品,工业纯,其主要物理性质列入表1;磺化煤油,上海

收稿日期:1993-07-09 收到修改稿日期:1994-06-06

炼油厂产品,使用前经蒸馏,取170—220℃的馏份; ^{241}Am ,兰州核燃料厂产品,使用前经过纯化; $^{152,154}\text{Eu}$,经清华大学核能技术设计研究院反应堆辐照 ^{151}Eu 、 ^{153}Eu 生成; ^{147}Nd ,中国原子能科学研究院产品; La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Pr_2O_3 ,上海跃龙化工厂产品; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,分析纯,北京化工厂产品。

表1 7804萃取剂的主要物理性质

名称	商品代号	化学式	结构式	分子量	水中溶解度	沸点
2-羟基-5-烷基苯乙腈	7804	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{C}_9-\text{C}_{11}$)		290	$<5.0 \times 10^{-4}\text{g}$	190—240℃ (2.67 kPa)

1.2 仪器

pH-2型酸度计,上海第二分析仪器厂制造;TRI-CARB-2200CA型液体闪烁计数器,美国Packard公司制造;FH463A-自动定标器,井型 γ 探头;Jarrel-ash Atom Scan 2000型等离子光谱仪。

1.3 实验方法

萃取实验在具塞萃取管中进行。水相中均加入一定体积的1mol/l NaNO_3 以恒定离子强度;有机相为不同浓度的7804-磺化煤油溶液。实验时,取水相、有机相各5ml放入试管中,用超级恒温器控制所需温度,将有机相与水相预平衡至少四次,每次弃去水相,换上调节好pH值的新鲜水相,最后使平衡水相的pH值达到所需的恒定值。加入镅及镧系元素的放射性示踪剂,用0.5mol/l HNO_3 和0.5mol/l NaOH 调节其水相的pH值为所需值,将试管置于恒温槽中搅拌30min,离心分相。测定平衡后水相pH值。

$^{152,154}\text{Eu}$ 及 ^{147}Nd 的分析:取萃取平衡后的水相、有机相各1ml,用井型 γ 探测计数器测其 γ 放射性,进行物料衡算,测量误差控制在 $\pm 5\%$ 以内。测得的有机相和水相中 γ 放射性活度的比值即为此条件下的分配比。

^{241}Am 的测量:分别取5ml闪烁液于二个液闪瓶中,用液体闪烁计数器分别测其 α 放射性本底值,测量时间5min。然后对应加入有机相、水相样品各50—100 μl ,测其 α 放射性,减去相应的本底值,两相放射性活度之比值即为其分配比。测量误差控制在 $\pm 2\%$ 以内。

镧系元素测量:常量镧系元素经萃取平衡后,用1mol/l HNO_3 反萃有机相三四次,将平衡后的水相及反萃液分别稀释相应倍数,用等离子光谱仪测量两相浓度,求出分配比。

2 结果和讨论

2.1 萃取时间对7804萃取 Am^{3+} 及镧系元素的影响

7804萃取剂萃取 ^{241}Am 、 ^{147}Nd 、 $^{152,154}\text{Eu}$ 时,分配比随平衡时间的变化示于图1、2中。从图1可以看出,虽然水相的pH值不同,但 Eu^{3+} 在20min以后均能达到萃取平衡,其分配比不再随时间增加而增加。图2结果表明, Am^{3+} 和 Nd^{3+} 也需20min才能达到萃取平衡。为留有一定余地,选30min作为平衡时间。从图1、2还可看出,7804的萃取速度是比较缓慢的。这是由于芳香

羟肟分子呈平面型结构,分子体积大,因而扩散速度慢,萃取速度一般都不快。这一结果与羟肟萃取铜的动力学研究中的结果相一致。

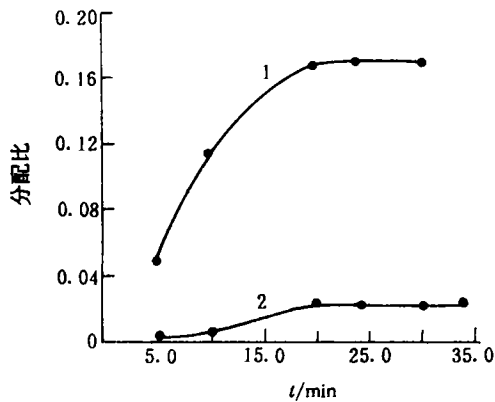


图1 Eu^{3+} 分配比随平衡时间的变化
0.2mol/l 7804-磺化煤油;
相比:1:1;温度: $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。
1——pH=4.8; 2——pH=4.3。

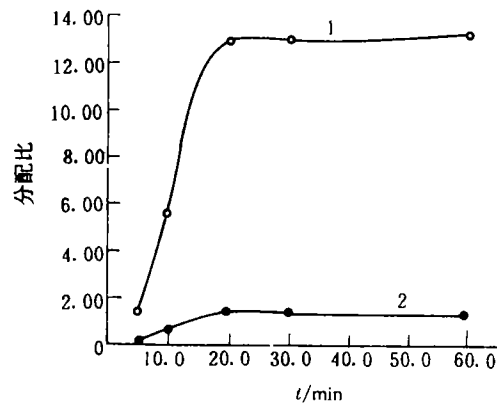


图2 Am^{3+} , Nd^{3+} 分配比随平衡时间的变化
0.2mol/l 7804-磺化煤油;
相比:1:1;温度: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; pH=5.1。
1—— Am^{3+} ; 2—— Nd^{3+} 。

2.2 温度的影响

温度对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取影响示于图3。由图3看出, Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取率随温度的升高而上升。其中, Eu^{3+} 的萃取率在温度升高至 20°C 左右时达一较大值,然后趋于平缓,当温度超过 30°C 时,萃取率逐渐增大。这可能与萃取过程中的二个平衡(羟肟的二聚体或单体与 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 的螯合反应以及羟肟的二聚体与单体之间的解聚平衡)有关^[3]。很多研究证明^[4],在脂肪烃类稀释剂中的羟肟类萃取剂,一般以二聚体形式存在,它与单体处于同一平衡体系中,温度不同,聚合度不同;另外,又由于二聚体和单体的萃取能力有差异,因此,曲线的形状变得较为复杂。

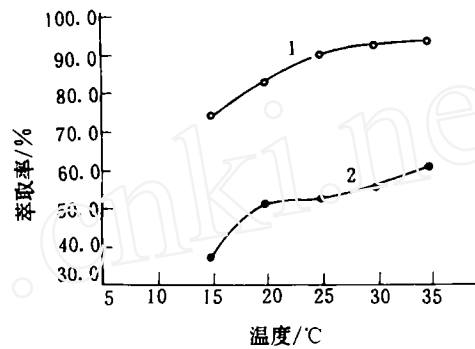


图3 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 萃取率随温度的变化
0.2mol/l 7804-磺化煤油;相比:1:1;
温度: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; pH=5.3。
1—— Am^{3+} ; 2—— Eu^{3+} 。

羟肟类萃取剂有顺式、反式异构体,只有反式异构体有萃取作用。温度升高到 70°C 时,反式异构体转换成顺式异构体的速度增大,不利于萃取。因此,本实验的萃取温度选为 20°C 。

2.3 水相料液起始浓度的影响

按表2所示的组份,配制初始水相并稀释一定倍数,测定初始水相中常量镧系元素对7804萃取 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 和 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 的影响。结果示于图4。从图4可以看出,当上述元素的浓度逐渐增大时, Am^{3+} 、 Eu^{3+} 的分配比很快变小,而当镧系元素的浓度在 10^{-3} — 10^{-2} mol/l 时,各元素的分配比基本保持不变。实验结果表明,在镧系元素以常量存在时,用7804萃

取剂分离 Am³⁺ 和镧系元素有一定的困难。从图4还可以看出,在镧系元素浓度为 $3.98 \times 10^{-3} - 7.68 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时,7804萃取 Am³⁺ 和镧系元素的顺序为:Am>Eu>Sm>Nd>Pr>Ce>La。镧系、锕系离子最外两层电子结构几乎相同,差别仅在4f、5f内层上,5f电子与核间的联系比4f电子要弱一些。从而使锕系离子有与稍弱电负性配位原子的N形成较强配合物的倾向。实验结果表明,螯端原子为N、O的7804萃取剂对 Am³⁺ 有较好的选择性。

表2 初始水相的组份

核素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	总数
mg/ml	0.75	1.1	0.61	2.7	0.32	5.48
mol/l	0.0054	0.008	0.0043	0.019	0.0021	0.0387
占总量百分数/%	13.7	20.0	11.1	49.3	5.8	99.0

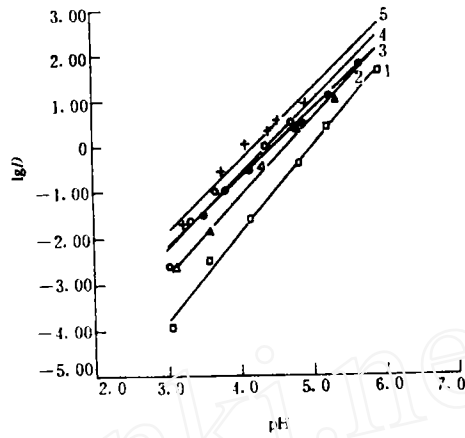
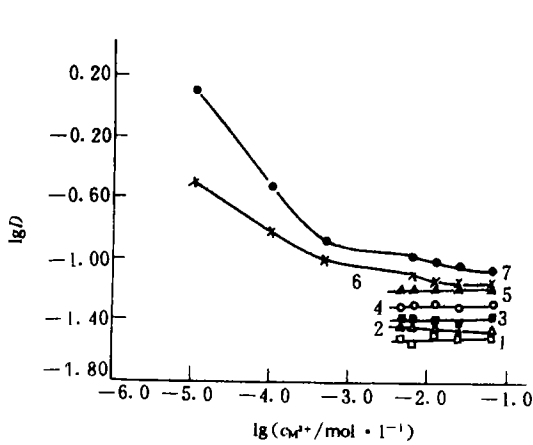


图4 起始水相中镧系元素浓度对分配比的影响
0.2mol/l 7804-磺化煤油; 相比: 1:1;
温度: 20±1℃; 平衡时间: 30min; pH=4.8。
1——La; 2——Ce; 3——Pr; 4——Nd;
5——Sm; 6——Eu; 7——Am。

图5 不同7804萃取剂浓度下 Am³⁺ 分配比随 pH 的变化关系
相比: 1:1; 温度: 20±1℃; 平衡时间: 30min;
7804萃取剂浓度/mol·l⁻¹: 1——0.05; 2——0.1;
3——0.2; 4——0.4; 5——0.6。

2.4 pH 值的影响

图5和图6给出了不同萃取剂浓度下,示踪量的 Am³⁺、Eu³⁺ 分配比随 pH 的变化情况。图中所有曲线的斜率约为2.0。图7给出了²⁴¹Am 和镧系各元素在浓度为0.001mol/l时,分配比随 pH 值的变化关系。其直线斜率为1.5—2.0。这一结果与文献[5.6]一致。由此可大致推断7804萃取 Am³⁺ 及镧系元素时形成2:1的配合物构型。从图5—7中还可以看出,分配比随着 pH 值增大而增大,因而,提高水相的 pH 值有利于萃取。但因为镧系元素及 Am 在高 pH 值时容易水解,故水相的 pH 值一般选4.8—5.2为宜。

2.5 萃取剂浓度的影响

固定 pH 值,测量在不同萃取剂浓度下,7804萃取剂对示踪量 Am³⁺、Eu³⁺ 的萃取情况,其

$\lg D - \lg[HA]$ 关系图分别示于图8和图9。因为 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 是示踪量水平,可以认为在萃取过程中,自由萃取剂浓度基本没有变化。由图8、9可见,对于 Am^{3+} , $pH=4.5$ 时,直线的斜率为2.0,而在其它 pH 值下,斜率约为2.0;对于 Eu^{3+} ,直线的斜率在1.5—2.0之间。这些结果与文献[5, 6]实验结果一致。这进一步说明了7804萃取 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 时可能形成2:1的配合物结构。

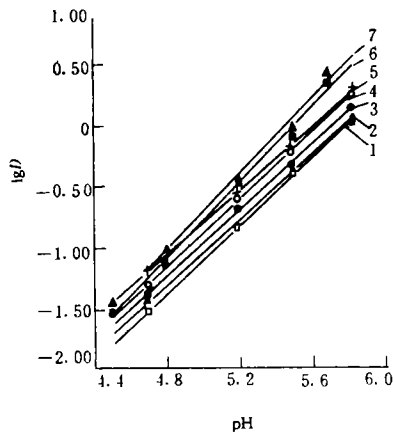
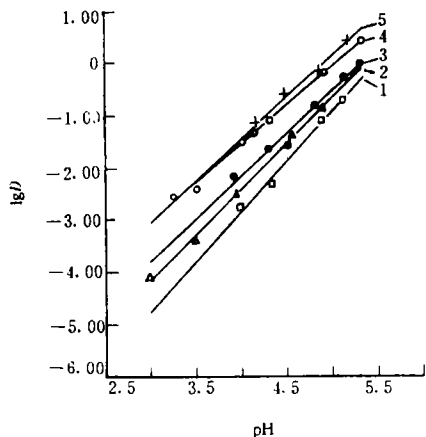


图6 不同7804萃取剂浓度下 Eu^{3+} 分配比随 pH 的变化关系
 相比:1:1;温度: 20 ± 1 C;平衡时间:30min;
 7804萃取剂浓度/ $mol \cdot l^{-1}$:
 1—0.05;2—0.1;
 3—0.2;4—0.4;5—0.6。

图7 各元素分配比随 pH 的变化关系
 起始水相镧系浓度为 $0.001 mol/l$;
 相比:1:1;温度: 20 ± 1 C;
 平衡时间:30min; $[HA] = 0.2 mol/l$ 。
 1—La;2—Ce;3—Pr;4—Nd;
 5—Sm;6—Eu;7—Am。

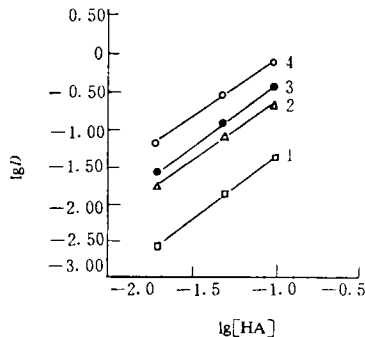
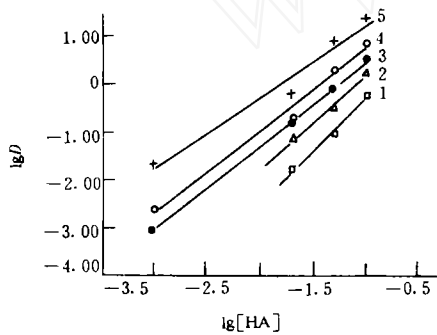


图8 Am^{3+} 分配比随萃取剂浓度的变化关系
 相比:1:1;温度: 20 ± 1 C;平衡时间:30min。
 pH 值:1—4.5;2—4.8;3—5.0;4—5.2;
 5—5.5。

图9 Eu^{3+} 分配比随萃取剂浓度的变化关系
 相比:1:1;温度: 20 ± 1 C;平衡时间:30min。
 pH 值:1—4.5;2—4.8;3—5.0;4—5.2。

一般说来,增大萃取剂浓度能提高分配比,然而萃取剂浓度加大时,有机相粘稠度增大,不利于萃取后分相,并且浓度增大时,羟肟形成多聚物,也不利于萃取。故实验时萃取剂浓度以 0.2mol/l 为宜。

3 结 论

(1)通过对7804萃取 Am^{3+} 及镧系元素的影响因素的系统研究,得到适宜的萃取条件为:平衡时间30min,萃取温度 $20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$,萃取剂浓度0.2mol/l,pH4.8—5.1。

(2)由 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 的 $\lg D - \text{pH}$ 、 $\lg D - \lg[\text{HA}]$ 图可得出直线斜率约为2.0。因此,可以推测7804萃取剂与 Am^{3+} 及镧系元素的配合物为2:1构型。

(3)在选定的萃取条件下,得出7804萃取镅及镧系元素的顺序为: $\text{Am} > \text{Eu} > \text{Sm} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{La}$ 。这表明7804萃取剂是优先萃取镅的。

参 考 文 献

- 1 朱永贻.十年来强放废液中镧系元素去除的进展.核化学与放射化学,1989,11(4):212—222.
- 2 Pearson RG. Hard and Soft Acids and Bases. J Ame Chem Soc,1963,85(22):3533—3539.
- 3 中国科学院上海有机研究所.高容量铜萃取剂-N530.有色冶炼,1978,2:20—37.
- 4 徐光宪,袁承业,等著.稀土的溶剂萃取.北京:科学出版社,1987.324—334.
- 5 Abbruzzese C,Fornari P,Massidda R,et al. Solvent Extraction of Lanthanum (III) and Cerium (III) From Aqueous Chloride Solutions by LIX70. Hydrometallurgy,1992,28:179—190.
- 6 Urbanski TS,Abbruzzese C,Fornari P,et al. Liquid-Liquid Extraction of Cerium (III) and Lanthanum (III) Form Aqueous Chloride Solution by SME529,Hydrometallurgy,1992,28:1—12.

STUDIES OF THE EXTRACTION BEHAVIOR OF Am^{3+} AND LANTHANIDES WITH 7804 EXTRACTANT I. STUDIES ON EXTRACTION CONDITIONS

HOU RUIQIN

(Northwest Institute of Nuclear Technology,Xi'an,710024)

JIAO RONGZHOU ZHU YONGJUN

(Institute of Nuclear Energy Technology,Tsinghua University,Beijing,100084)

ABSTRACT

The extraction behavior of Am^{3+} and lanthanides from nitrate solution using β -oxime extractant,7804,is studied. Distribution ratios are examined as a function of contact time,concentration of extractant,pH and extraction temperature. The suitable extraction conditions are as follows: equilibrium time,30min; temperature, $20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$; extractant concentration,0.2mol/l;pH,4.8—5.1. Under these experimental conditions,7804 forms 2:1 complex with Am^{3+} or lanthanides. The extractability sequence is in the order of $\text{Am} > \text{Eu} > \text{Sm} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{La}$

Key words Americium Lanthanides Extraction 2-hydroxy-5-alkyl-acetophenone oxime(7804)