

文章编号:0253-9950(2000)03-0136-08

# 酰胺萘醚对 Am( ) 和 Eu( ) 的 萃取行为研究 · 萃取热力学和萃合物光谱研究

叶国安, 何建玉, 罗方祥

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:**以 40 % 辛醇/煤油为稀释剂,研究了 3 种萘醚: N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺(TBOPDA)、N,N,N',N'-四异丁基-3-氧-戊二酰胺(TiBOPDA)和 N,N,N',N'-四丁基-3,6-二氧-辛二酰胺(TBDOODA)在硝酸介质中对 Am( ) 和 Eu( ) 的萃取热力学。TBOPDA、TiBOPDA 和 TBDOODA 萃取镅的反应焓变分别为: - 80.54、- 81.99 和 - 75.88 kJ/mol;求出了萃取反应自由能和熵值的变化;观测了不同平衡酸度下萃入有机相中金属离子的可见吸收光谱。研究结果表明,水相酸度在一定范围内变化时,有机相中金属离子的吸收峰位置和形状没有改变,说明萃取机理在一定酸度内不变。萃合物红外光谱的测量结果表明,萃取金属离子后,3 种萘醚的羰基吸收峰均发生了显著位移,TBOPDA 和 TBDOODA 的醚氧键位移分别为  $6\text{ cm}^{-1}$  和  $3\text{ cm}^{-1}$ 。

**关键词:** 萘醚; 萃取;  $\text{HNO}_3$ ; Am( ); Eu( )

**中图分类号:** O632.32; O652.62 **文献标识码:** A

二酰胺类化合物  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(\text{O})]_2\text{R}_3$  (其中取代基  $\text{R}_3$  为  $-(\text{CH}_2)_n-$ ) 基本不萃取三价锕系和镧系元素;如果  $\text{R}_3$  含有取代基(结构式为  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(\text{O})]_2\text{CHR}_4$ ,  $\text{R}_4$  为烷基或烷氧基),尤其是当取代基  $\text{R}_4$  为烷氧基时,则对三价锕系和镧系元素有一定的萃取能力<sup>[1]</sup>。萘醚也是二酰胺类化合物,但是其主碳链上含氧而不含取代基,即  $\text{R}_3$  为  $-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n-$ 。这类化合物对三价  $f$  元素具有很强的配合作用<sup>[2]</sup>,并且合成简单,无毒,可以彻底焚烧,具有潜在应用价值。文献[3]研究了 3 种萘醚 N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺(TBOPDA)、N,N,N',N'-四异丁基-3-氧-戊二酰胺(TiBOPDA)和 N,N,N',N'-四丁基-3,6-二氧-辛二酰胺(TBDOODA)在硝酸介质中对 Am( ) 和 Eu( ) 的萃取机理。本文测量和计算 3 种萘醚萃取镅时的热力学函数值,研究萘醚萃取镅、铕后有机相的可见与红外光谱图,以期进一步了解萃合物的成键情况。

收稿日期:2000-02-22; 修订日期:2000-04-28

作者简介:叶国安(1964-),男,安徽南陵人,研究员,核化学化工专业

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$^{241}\text{Am}$  由中国原子能科学研究院同位素研究所提供,纯度大于 99.9%。常量  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  溶液分别由分析纯  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于硝酸溶液制得。其他试剂同文献[3]。 $^{241}\text{Am}$  用 GP- 型单道谱仪(北京核仪器厂生产)测量;使用 19 型光纤分光光度计(美国 PE 公司生产)记录可见光谱;使用 PE2000 红外-拉曼谱仪(美国 PE 公司生产)记录红外光谱。

### 1.2 实验方法

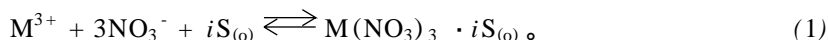
热力学函数测量中,实验前将已知浓度的英醚/辛醇-煤油与相应的硝酸溶液预平衡 3 次,弃去水相,加入含有微量待测指示剂的水相,相比为 1:1,在预定温度下振荡 10 min,然后离心分相,分别取一定量的水相和有机相测量。

测量可见光谱时,有机相均为英醚/40%辛醇-煤油,萃取金属离子前同样与硝酸溶液预平衡 3 次。水相起始金属离子浓度较大,Am( ) 约为 5 mmol/L, Nd( ) 约为 0.08 mol/L。离心分相后取 0.5 mL 有机相测量可见光谱,以空白有机相作参比。测量红外光谱时,为了消除稀释剂的影响,萃取剂不经稀释,英醚与酸平衡后直接萃取金属离子,水相均为 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,当金属离子浓度较大时,如铈初始浓度为 0.8 mol/L,萃取生成固体萃合物,离心后取该萃合物进行红外光谱测量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 热力学函数测量

文献[3]结果表明,英醚萃取铈和铈的反应式为:



式中,对 TBOPDA 和 TiBOPDA,  $i=3$ ;对 TBDOODA,  $i=2.5$ 。

固定水相  $\text{HNO}_3$  浓度(2.0 mol/L)和 3 种萃取剂浓度,改变温度,萃取示踪量 Am( )。随温度升高,3 种英醚萃取 Am( ) 的分配比均下降,因而萃取反应为放热反应。英醚萃取铈的表现平衡常数表达式如下:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c(\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot i\text{S}_{(o)})}{c(\text{Am}^{3+}) c^3(\text{NO}_3^-) c^i(\text{S}_{(o)})} = \frac{DY}{c^3(\text{NO}_3^-) c^i(\text{S}_{(o)})} \quad (2)$$

式中,  $Y$  为 Am( ) 与硝酸根的配合度,  $Y = 1 + \sum_i c^i(\text{NO}_3^-)$ , 为累积温度常数。在 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  中,  $Y_1 = 1.6$ ,  $Y_2 = 0.3^{[4]}$ 。由于被萃取物浓度很低,可以近似用起始硝酸浓度代替硝酸根浓度,用起始英醚浓度代替平衡浓度,据此计算出表现平衡常数并列入表 1。

又由反应的热力学关系式可知:

$$G = -RT \ln K = H - TS \quad (3)$$

近似以表现平衡常数代替热力学平衡常数,就有:

$$\lg K_{\text{ex}} = -\frac{H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{S}{2.303R} \quad (4)$$

表 1 温度对 Am( ) 分配比和表观平衡常数的影响

Table 1 Effect of temperature on  $D$  and  $K_{ex}$  of Am( ) extracted by amido podands

$T/ K$	0.02 mol/L TBOPDA		0.02 mol/L TiBOPDA		0.05 mol/L TBDOODA	
	$D$	$\lg K_{ex}$	$D$	$\lg K_{ex}$	$D$	$\lg K_{ex}$
288	288.5	7.386	82.39	6.842	8.61	4.016
298	118.1	6.998	32.57	6.439	2.94	3.550
308	42.98	6.559	11.07	5.970	1.13	3.134
318	17.94	6.180	4.90	5.616	0.48	2.763
328	4.31	5.560	1.13	4.979	0.17	2.312

注(note): 水相硝酸浓度为 2.0 mol/L (the concentration of nitric acid is 2.0 mol/L)

表 2 3 种英醚萃取剂时萃取反应热力学函数值

Table 2 Changes of thermodynamic function for the extraction reaction of Am( ) by amido podands

萃取剂(extractants)	$H/ (kJ \cdot mol^{-1})$	$S/ (J \cdot mol^{-1})$	$G/ (kJ \cdot mol^{-1})$
TBOPDA	- 80.54	- 136.9	- 39.74
TiBOPDA	- 81.99	- 152.5	- 36.54
TBDOODA	- 75.88	- 186.5	- 20.30

注(Notes):  $G$  为 298 K 时的计算值 (calculating in terms of 298 K),  $c(HNO_3) = 2.0 \text{ mol/L}$ ,  $c(TBOPDA) = 0.02 \text{ mol/L}$ ,  $c(TiBOPDA) = 0.02 \text{ mol/L}$ ,  $c(TBDOODA) = 0.05 \text{ mol/L}$

以  $\lg K_{ex}$  对  $1/T$  作图, 可以得到一条直线, 由该直线的斜率可以求出反应焓变, 由截距可以求出萃取反应的熵变。  $\lg K_{ex} \sim 1/T$  图示于图 1, 计算结果列入表 2。从表 2 看出, 萃取剂不同, 热力学函数值不同。TBOPDA 和 TiBOPDA 的反应自由能变化值比 TBDOODA 的大, 因而对 Am( ) 的萃取分配比大于 TBDOODA 的; 其中 TBOPDA 的  $G$  降低最大, 萃取分配比也最大。熵值的变化以 TBDOODA 的最大, TiBOPDA 次之, TBOPDA 最小, 说明分子的构型在萃取熵变中的影响最大。

2.2 Am( ) 萃合物的吸收光谱

浓度为 0.2 mol/L 的 TBOPDA 和 TBDOODA 萃取 Am( ) 的可见吸收光谱分别示于图 2 和图 3。从图 2、3 可以看出, Am( ) 在硝酸中的特征吸收峰有两个, 分别位于 503 nm 和 814 nm 处。萃入有机相后峰位和峰形都发生了变化: 503 nm 处的峰移至 507 nm 处, 对应电子跃迁能级有所降低; 814 nm 处的峰移至 810 nm 附近, 对应电子跃迁能级有所升高。两个特征峰的峰形有不同程度的变化, 高能级峰(507 nm 处) 对称性有所提高, 低能级峰(810 nm 处) 由宽变窄, 表明 Am( ) 与萃取剂配位后受配位环境影响而变小。

随着水相平衡酸度从 0.5 mol/L 逐渐增加至 4.0 mol/L, 萃入有机相中 Am( ) 的两个特

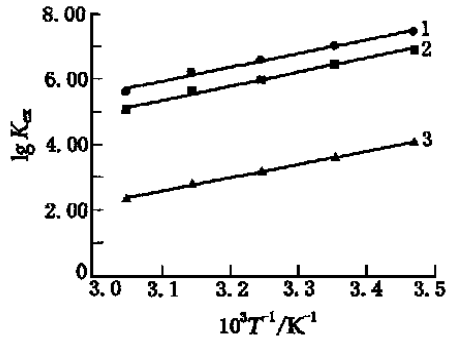


图 1 温度对英醚萃取 Am( ) 平衡常数的影响

Fig. 1 Effect of the temperature on  $K_{ex}$  of Am( )

$c(HNO_3) = 2.0 \text{ mol/L}$ ;

1—0.02 mol/L TBOPDA, 2—0.02 mol/L TiBOPDA,

3—0.05 mol/L TBDOODA

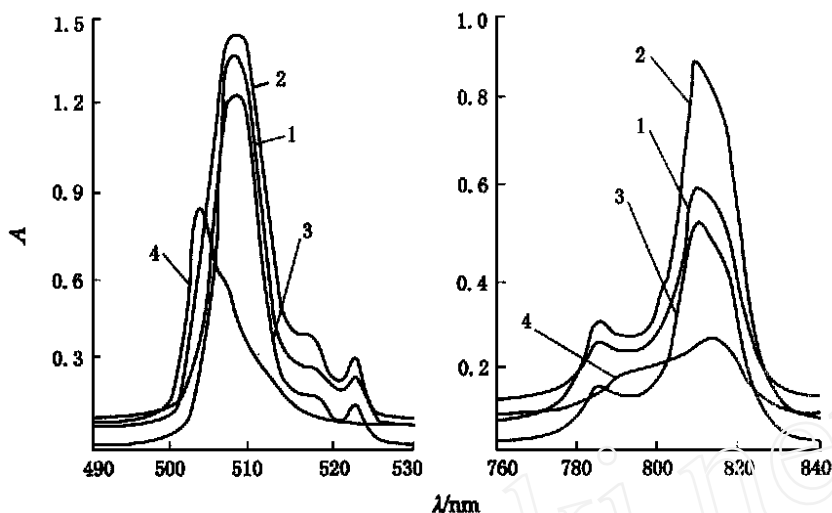


图 2 TBOPDA 萃取 Am( ) 后的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectra of Am( ) in TBOPDA

$c(\text{Am}(\text{III})) = 5 \text{ mmol/L}$ ;

- 1 — 0.2 mol/L TBOPDA, 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub>, 2 — 0.2 mol/L TBOPDA, 2.0 mol/L HNO<sub>3</sub>,  
 3 — 0.2 mol/L TBOPDA, 4.0 mol/L HNO<sub>3</sub>, 4 — 2.0 mol/L HNO<sub>3</sub>

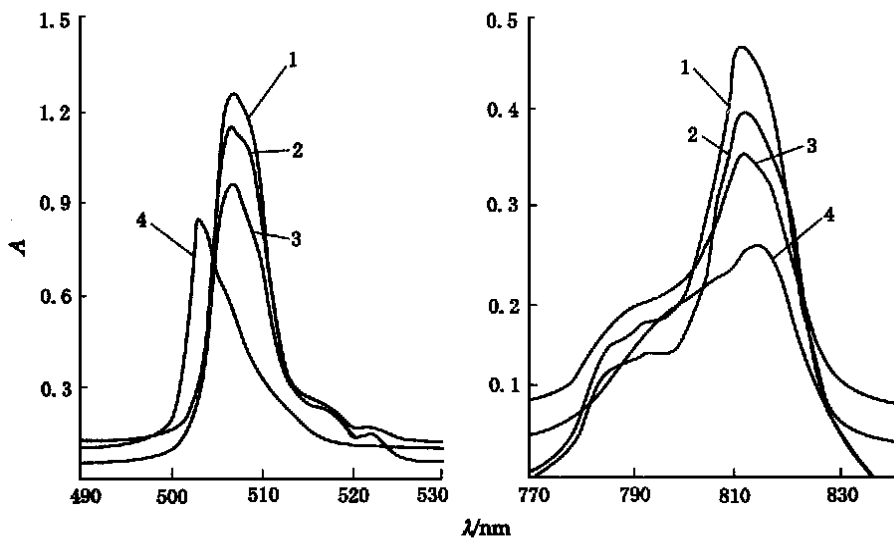


图 3 TBDOODA 萃取 Am( ) 的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of Am( ) in TBDOODA

$c(\text{Am}(\text{III})) = 5 \text{ mmol/L}$ ;

- 1 — 0.2 mol/L TBDOODA, 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub>, 2 — 0.2 mol/L TBDOODA, 2.0 mol/L HNO<sub>3</sub>,  
 3 — 0.2 mol/L TBDOODA, 4.0 mol/L HNO<sub>3</sub>, 4 — 2.0 mol/L HNO<sub>3</sub>

征峰位下的吸收峰都没有发生任何位移,同时峰形也基本没有变化。说明镱的配位环境在低酸和较高酸度下没有发生变化,在 0.5、2.0 和 4.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  浓度下,两种萃取剂萃取镱的机理没有改变。

### 2.3 Nd( ) 萃合物的可见光谱

由于 Eu( ) 在可见光范围内没有吸收峰,因此用 Nd( ) 代替 Eu( ) 观测三价稀土萃取后的可见吸收峰变化,结果示于图 4。由图 4 看出,Nd( ) 在 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  中的吸收峰分别位于 733.3、740 和 796.6 nm 处,萃入有机相后稍有红移,分别移至 738.3、744.7 和 800.8 nm 处,表明萃合物中 Nd( ) 的电子跃迁能量均有所降低;有机相中 Nd( ) 的吸收峰变窄,分辨率和摩尔吸收系数都有所提高,跃迁电子能量变得更加单一。平衡水相酸度从 0.1 mol/L 逐渐增加至 5.0 mol/L 时,有机相中 Nd( ) 的峰位和峰形都没有发生任何变化,这说明尽管水相酸度不同,萃合物组成却没有任何改变,这也说明酸度提高后的萃取机理与低酸下的萃取机理是一致的。

### 2.4 萃合物的红外谱图

TBOPDA 与 5.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  平衡后及其在 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  中萃取 Eu( ) 后的红外光谱图示于图 5。1 465

和 1 377  $\text{cm}^{-1}$  附近的两个峰分别属于  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动峰,酰胺羰基的特征红外峰位于 1 655  $\text{cm}^{-1}$  附近,醚氧键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的特征吸收峰位于 1 120  $\text{cm}^{-1}$  附近。如图 5 所示, TBOPDA 萃取硝酸后,羰基和烷氧基均发生了较大的位移,如表 3 所示。同时在 1 512  $\text{cm}^{-1}$  附近新出现一个小峰,Nigond 等<sup>[5]</sup> 在研究酰胺类萃取剂时把该峰归属于  $\text{HNO}_3\text{-S}$  (S 表示萃取剂) 之间的伸缩振动。TBOPDA 萃取了 Eu( ) 后,羰基位移进一步增加,但烷氧基位移却大大降低,可见此时醚氧键的作用减弱(见图 5(b))。具体位移值也列入表 3 中。

TBDOODA 的羰基在萃取硝酸和 Eu( ) 前后的变化与 TBOPDA 的类似(红外谱图略),但醚氧键变化稍有不同。TBDOODA 的羰基和醚氧键特征峰分别位于 1 650  $\text{cm}^{-1}$  和 1 115  $\text{cm}^{-1}$  处,与酸平衡后羰基位移同样较大,而醚氧键位移较小;萃取 Eu( ) 后,羰基位移进一步增加;而醚氧键基本回到原来位置,具体位移也归纳在表 3 中。从表 3 可以看出,2 种英醚萃取硝酸后,羰基的位移都非常明显,说明羰基参与了配位反应;而醚氧键的成键情况则有所不同,TBOPDA 萃取硝酸后醚氧键位移 23  $\text{cm}^{-1}$ ,可能发生了配位反应;TBDOODA 的醚氧键位

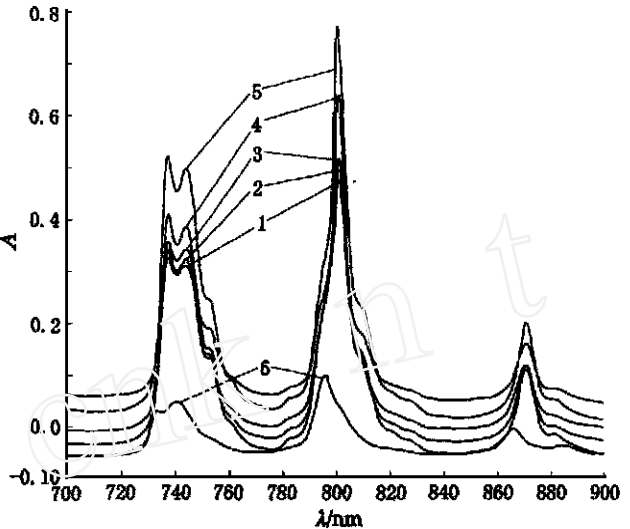


图 4 TBOPDA 萃取 Nd( ) 的吸收光谱图

Fig. 4 Absorption spectra of Nd( ) in TBOPDA

$c(\text{Nd}(\text{III})) = 0.08 \text{ mol/L}$ ;

- 1 — 0.2 mol/L TBOPDA, 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,
- 2 — 0.2 mol/L TBOPDA, 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,
- 3 — 0.2 mol/L TBOPDA, 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,
- 4 — 0.2 mol/L TBOPDA, 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,
- 5 — 0.2 mol/L TBOPDA, 5.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,
- 6 — 2 mol/L  $\text{HNO}_3$

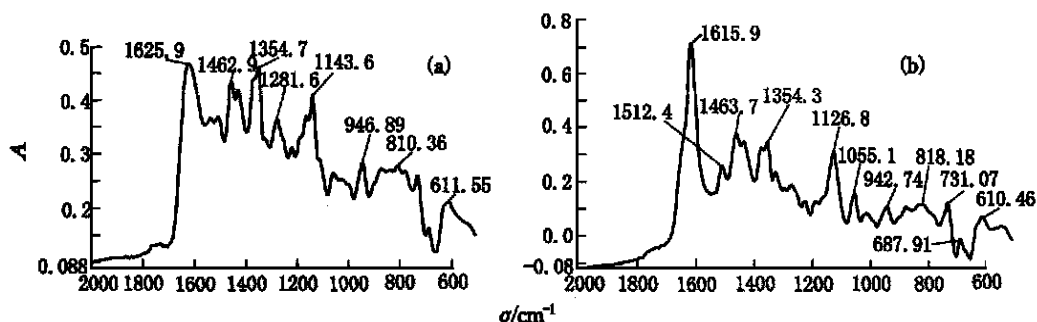


图 5 萃取 HNO<sub>3</sub> (a) 和 Eu( ) (b) 后 TBOPDA 的红外谱

Fig. 5 IR spectra of TBOPDA loaded with HNO<sub>3</sub> (a) and Eu( ) (b)

移不大, 为  $7\text{ cm}^{-1}$ , 因此成键作用较弱。英醚与硝酸结合有不同方式: 羰基和烷氧基分别与硝酸结合, 羰基和烷氧基共同与酸结合。TBOPDA 萃取硝酸萃合比的测定表明: 在萃取剂浓度较大 ( $>0.25\text{ mol/L}$ ) 时, 萃取剂与 HNO<sub>3</sub> 生成 1:1 的萃合物, 这就排除了不同官能团分别结合硝酸的可能性, 因此, TBOPDA 与酸作用时分子中 3 个官能团共同与硝酸配位。英醚与硝酸和金属离子的结合方式可能有图 6(a)、(b) 两种形式。TBOPDA 中 3 个官能团在萃取硝酸后都有较大的位移, 从这一点来看 TBOPDA 按图 6(a) 方式与 HNO<sub>3</sub> 结合的可能性较大。而 TBDOODA 的作用方式目前尚难推测。

萃取三价钕时, TBOPDA 羰基位移进一步增加, 而醚氧键位移进一步减小到只有  $6\text{ cm}^{-1}$ , 说明羰基的配位作用加强, 醚氧键的配位作用减弱; TBDOODA 情况类似, 只是它的醚氧键峰位几乎回到萃取前的位置, 说明此时醚氧键基本没有发生变化。萃取剂与金属离子之间可能的结合方式有下列几种: (1) 金属离子与两端的羰基同时结合 (烷氧基不参与活动), 构成环状结构; (2) 英醚中只有一个羰基与金属离子结合; (3) 醚氧键和两端的羰基同时参与活动, 但结合方式有图 6(a)、(b) 两种形式。萃合物中英醚仅以两端羰基与金属离子结合生成环 (如对

表 3 TBOPDA 和 TBDOODA 萃取 HNO<sub>3</sub> 和 Eu( ) 前后红外吸收峰

Table 3 Absorption peak of TBOPDA and TBDOODA

before and after extracting HNO<sub>3</sub> and Eu( ) cm<sup>-1</sup>

萃取剂 (extractants)	样品 (samples)	(N - C = O)	(C - O - C)	(HNO <sub>3</sub> -S)
TBOPDA	纯萃取剂 (pure TBOPDA)		1 120	
	萃取 2.0 或 5.0 mol/L HNO <sub>3</sub> 后 (after extracting HNO <sub>3</sub> )	1 625	1 143	1 512, 1 380
	从 2.0 mol/L HNO <sub>3</sub> 中萃取 Eu( ) 后 (after extracting Eu( ) from HNO <sub>3</sub> )	1 615	1 126	1 512, 1 376
TBDOODA	纯萃取剂 (pure TBDOODA)		1 115	
	萃取 2.0 或 5.0 mol/L HNO <sub>3</sub> 后 (after extracting HNO <sub>3</sub> )	1 638	1 122	
	从 2.0 mol/L HNO <sub>3</sub> 中萃取 Eu( ) 后 (after extracting Eu( ) from HNO <sub>3</sub> )	1 642(肩峰)、1 607	1 118	

TBOPDA 为八元环,对 TBDOODA 为十元环)的可能性较小。在有机相中由于溶剂的作用,不能排除英醚以部分官能团与金属离子作用的可能性,但英醚是三官能团萃取剂,多数情况下 3 个官能团都会发生程度不同的作用。刘伟生<sup>[6]</sup>等研究了硝酸铀酰与 TDD 生成配合物的结构,认为 TDD 按图 6(b)方式与铀酰离子发生作用。从本文红外谱图测量结果看,3 个官能团与金属离子结合的程度不一样,即羰基与金属离子结合紧密,醚氧键结合较弱。对长链英醚,如 TBDOODA,由于空间位阻增加,醚氧键几乎不发生作用,此时其萃合比  $i = 2.5$ ,正是由于空间位阻影响,部分萃取剂的萃合比达不到 3(可能为 2),而另一部分为 3。

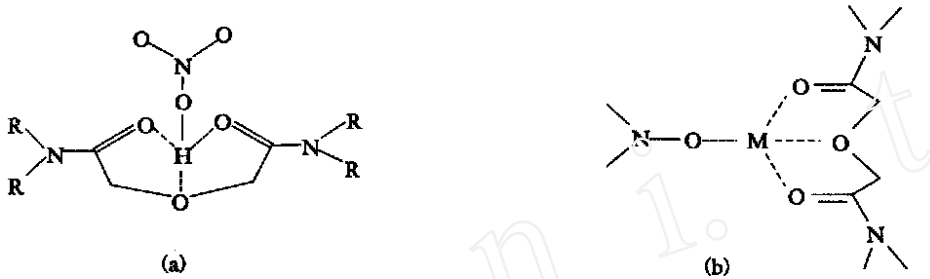
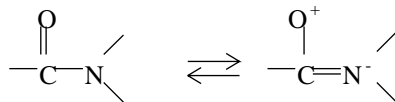


图 6 TBOPDA 与  $\text{HNO}_3$  或金属离子的可能结合方式

Fig. 6 Possible structure diagram of TBOPDA bonding with  $\text{HNO}_3$  or cation

(a) ——环状结构(cyclic structure); (b) ——非环状结构(no-cyclic structure)

英醚萃取能力很强的原因在于下列共振结构和碳链上烷氧基的存在:羰基氧上的负电性增加了氧原子的给电子能力,烷氧基上的氧有孤对电子,可以参与成键,同时烷氧基的活动性能较大,使得英醚可以尽可能克服空间位阻的影响与金属离子配位。英醚与其他双官能团萃取剂如 CMP 和 CMPO 类似,他们对三价铀镭的萃取都是以多个萃取剂结合一个金属离子,但由于 CMP 和 CMPO 主碳链上无氧以及两端的羰基(或磷酸基)成键后主碳链上形成  $\text{C}=\text{C}$  双键,使得分子的柔韧性降低,因此它们对金属离子的萃取分配比在相同酸度下低于英醚。



### 3 结 论

(1) 英醚萃取  $\text{Am}(\text{III})$  的反应均为放热反应。萃取剂不同,其热力学函数值也不同,其中 TBOPDA 的  $G$  变化最大,萃取分配比也最大。熵值的变化以 TBDOODA 的最大, TBOPDA 次之, TBOPDA 最小,说明分子的构型在萃取熵变中的影响最大。

(2)  $\text{Am}(\text{III})$  和  $\text{Nd}(\text{III})$  萃合物可见光谱的测量表明,在实验酸度范围 (0.5 ~ 4.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) 内,金属离子的配位环境没有发生变化,即萃取机理并没有改变。

(3) 红外光谱测量结果表明,英醚在萃取硝酸和金属离子时,羰基和醚氧键的成键情况不同。羰基都与被萃物发生了作用;对碳链较短的英醚,萃取酸时醚氧键位移较大,萃取金属离子时醚氧键位移小;对长链英醚,萃取酸时醚氧键位移小,萃取金属离子时醚氧键基本没有位移。

致谢:感谢四川大学化学系放化教研室的合作,感谢陈文俊教授和丁颂东副教授等人的帮助和支持。

### 参考文献:

- [1] Cuillerdier C, Musikas C, Hoel P, et al. Maloamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions[J]. Sep Sci Technol, 1991, 26(9): 1 229 ~ 1 244.
- [2] Stephan H, Goe K, Beger J. Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions With Amido Podands [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1991, 9(3): 459 ~ 469.
- [3] 叶国安,何建玉,姜永青. 酰胺类对 Am( ) 和 Eu( ) 的萃取行为研究 . 萃取机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65 ~ 72.
- [4] Horwitz HP, Muscatello AC, Kalina DG, et al. The Extraction of Selected Transplutonium ( ) Ions by Dihexyl-N, N'-diethylcarbamoylmethylphosphonate From Aqueous Nitrate Media[J]. Sep Sci Technol, 1981, 16(4): 417 ~ 437.
- [5] Nigond L, Musikas C, Cuillerdier C. Extraction by N, N, N', N'-tetraalkyl-2-Alkylpropane-1, 3-Diamides . U( ) and Pu( ) [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1994, 12(2): 261 ~ 296.
- [6] 刘伟生,谭民裕,谭干祖. 硝酸铀酰与 TDD 配合物的合成及性质研究[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(4): 249 ~ 251.

## STUDY ON THE EXTRACTION OF Am( ) AND Eu( ) WITH AMIDO PODANDS . EXTRACTION THERMODYNAMICS AND ABSORPTION SPECTRA

YE Guo-an, HE Jian-yu, LUO Fang-xiang

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

**Abstract:** By using *n*-octanol and kerosene as diluent, the extraction behavior of Am( ) and Eu( ) from nitric acid solution is studied with N, N, N', N'-tetra-butyl-3-oxa-pentanediamide (TBOPDA), N, N, N', N'-tetra-isobutyl-3-oxa-pentanediamide (TiBOPDA) and N, N, N', N'-tetra-butyl-3, 6-dioxa-octanediamide (TBDOODA). The extraction equilibrium is an exothermic reaction and the extraction enthalpy of americium is - 80. 54, - 81. 99 and - 75. 88 kJ/mol for TBOPDA, TiBOPDA and TBDOODA, respectively. It is found that the remarkable variation of HNO<sub>3</sub> concentration in equilibrium only slightly changes the shape and position of the visible absorption peak of the loaded organic phase. It implies that the variation of HNO<sub>3</sub> concentration

(下转第 160 页, continued on page 160)



## STUDY ON SELECTIVE SEPARATION BEHAVIOR OF HIGH ADSORPTION ACTIVITY SILICA GEL FOR ZIRCONIUM IN SIMULATED HLLW

ZHANG Yu-qing<sup>1</sup>, WANG Rong-shu<sup>1</sup>, LIN Can-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Xian-ye<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

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

**Abstract :** Zirconium is adsorbed and separated by high adsorption activity silica gel in simulated HLLW. The selective adsorption mechanism is analyzed. The results show that adsorption selection of silica gel for zirconium is strong because zirconium has higher positive charge. The static adsorption capacity of zirconium is 0.344 mmol/g; the desorption rate of zirconium on silica gel by 0.2 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is more than 99%; The numbers of hydroxy groups (-OH) on the surface of silica gels made in laboratory are 6.5/nm<sup>2</sup> which provide more adsorption activity sites.

**Key words :** zirconium; silica gel; simulated HLLW; selection separation

---

(上接第 143 页, continued from page 143)

does not affect the extraction mechanism. In IR spectrum the carbonyl absorption peaks of both TBDOPDA and TBDOODA shift strongly to long wavelength after extracting HNO<sub>3</sub> or Eu( ), at the same time the peak of carbon - oxy - carbon has 6 cm<sup>-1</sup> and 3 cm<sup>-1</sup> shift for TBOPDA and TBDOODA, respectively.

**Key words :** amido podand; extraction; Am( ); Eu( )