

酰胺英醚对 Tc() 的萃取行为研究

叶国安¹, 罗方祥¹, 姜永青¹, 丁颂东², 陈文俊²

(1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 四川大学 化学系, 四川 成都 610064)

摘要:研究了3种英醚 N,N,N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (TBOPDA)、N,N,N'-四异丁基-3-氧-戊二酰胺 (TiBOPDA) 和 N,N,N'-四丁基-3,6-二氧-辛二酰胺 (TBDOODA) 在 HNO₃ 介质中对 TcO₄⁻ 的萃取行为, 稀释剂为 40% 辛醇-煤油。萃取过程为一放热反应。萃取反应式为 H⁺ + TcO₄⁻ + nS \rightleftharpoons HTcO₄ · iS (式中 S 表示萃取剂)。在酸度为 0.5、2.0、4.0 mol/L 时, 对 TBOPDA 和 TiBOPDA, *i* 分别为 2、1.5 和 1.0; 而对 TBDOODA, 则在 3 种酸度下均为 *i* = 1.0。对 0.1 mol L⁻¹ TBOPDA、0.2 mol L⁻¹ TiBOPDA 和 0.1 mol L⁻¹ TBDOODA, 25 °C 下测得的反应表观平衡常数分别为 18.5、19.2 和 4.9, 同时测出了它们对 Tc() 的萃取反应热力学函数值。

关键词: 英醚; 萃取; Tc()

中图分类号: TL241.1⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2000)06-0528-06

⁹⁹Tc 是高产额的长寿命裂变产物, 半衰期为 2.13 × 10⁵ a, 有一定的生物毒性, 是构成放射性废物长期危害的主要核素之一。因 Tc 的化学活性高, 生物转移活性亦高, 使它在放射性废物永久处置的长期风险评价中占有重要地位。因此, 研究 ⁹⁹Tc 的行为在高放废液 (HLLW) 处理中具有重要意义, 已引起人们的注意^[1~6]。近年来, 四川大学化学系陈文俊等^[7]合成了一类新萃取剂: 酰胺英醚 (amodo podand)。研究发现, 以适当溶剂作稀释剂时, 二酰胺英醚萃取剂可在无大伴阴离子情况下萃取 Sr(), 对锕系元素也有较高的分配比。因此, 这类萃取剂可望用于处理 HLLW。本工作就 Tc() 的萃取行为进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂

TBOPDA、TiBOPDA 和 TBDOODA 均由四川大学合成, 经 IR、NMR、MS 等鉴定, 它们的纯度均大于 98%; ⁹⁹Tc 为 NH₄TcO₄, 从美国进口, 其纯度大于 99.9%, 使用前溶于稀 HNO₃ 溶液中; NaNO₃、HNO₃、正辛醇等均为分析纯试剂; 煤油为加氢煤油。

1.2 实验方法

实验前将配制好的已知浓度的英醚/辛醇-煤油有机相与相应的水相 HNO₃ 溶液预平衡 3

收稿日期: 2000-02-22; 修回日期: 2000-05-08

作者简介: 叶国安 (1964—), 男, 安徽南陵人, 研究员, 博士, 核化学化工专业

次,弃去水相后加入⁹⁹Tc示踪剂。萃取相比1:1,温度(25±1)℃,振荡时间5 min。离心分相后,分别取一定量的水相和有机相,用LS6000LL型低本底-液闪谱仪(美国Beckman公司产)测量⁹⁹Tc的计数。

2 结果与讨论

2.1 HNO₃ 浓度的影响

分别测定了不同HNO₃浓度下3种萃取剂对Tc()的萃取分配比*D*。结果列于表1。

表1 硝酸浓度对萃取剂的影响

Table 1 Effect of nitric acid concentration on distribution ratio of Tc

<i>c</i> (HNO ₃)/mol L ⁻¹	<i>D</i>				
	<i>c</i> (TBOPDA)(mol L ⁻¹)		0.2 mol L ⁻¹ TiBOPDA	<i>c</i> (TBDOODA)(mol L ⁻¹)	
	0.2	0.3		0.2	0.3
0.1	0.61		0.51	0.46	
0.5	1.60	4.42	1.19	1.15	2.38
1.0	2.54	6.80	2.32	1.85	3.65
2.0	3.48	7.34	3.35	2.33	3.88
3.0	2.67	4.25	2.68	1.89	2.40
4.0	1.58	2.90	2.08	1.24	1.68
5.0	1.18		1.28	0.81	
6.0	0.85		0.72	0.53	

注:有机相为萃取剂/40%辛醇-煤油;水相为硝酸水溶液;(25±1)℃

从表2可看出:在*c*(HNO₃)=2.0 mol/L时,*D*有最大值。高酸下*D*下降,表明HNO₃有竞争萃取作用;在该萃取剂浓度范围内,相同条件下,TBDOODA萃取Tc()的*D*值低,TBOPDA与TiBOPDA的*D*值基本相同,这说明,TBDOODA主碳链上醚键增加,萃取能力随之下降。

2.2 NaNO₃ 浓度的影响

以TiBOPDA为例,实验观察了NaNO₃浓度对萃取剂萃取Tc()的影响。结果列于表2。可以看出:NaNO₃浓度增加,Tc()的分配比下降。原因在于,NaNO₃浓度增加的同时,萃取剂对HNO₃的萃取分配比随之增大,从而抑制了萃取剂对Tc()的萃取。

表2 NaNO₃浓度对Tc()萃取分配比*D*的影响

Table 2 Effect of salt concentration on distribution ratio of Tc()

<i>c</i> (NaNO ₃)/mol L ⁻¹	<i>D</i>	<i>c</i> (NaNO ₃)/mol L ⁻¹	<i>D</i>
0	3.36	3.0	1.79
1.0	2.77	4.0	1.34
2.0	2.25		

注:有机相为0.2 mol L⁻¹ TiBOPDA;水相为2.0 mol L⁻¹ HNO₃

2.3 萃取机理研究

萃取反应式^[8]可以写成: $m\text{H}^+ + m\text{TcO}_4^- + i\text{S} \rightleftharpoons (\text{HTcO}_4)_m \cdot i\text{S}$ (1)

$$\text{表观平衡常数为: } K_{\text{ex}} = \frac{c_o(\text{HTcO}_4 \cdot i\text{S})}{c^m(\text{H}) c^m(\text{TcO}_4^-) c_o^i(\text{S})} \quad (2)$$

设 TcO_4^- 在水相中不发生络合作用,则有:

$$D = \frac{c_o(\text{TcO}_4^-)}{c(\text{TcO}_4^-)} = \frac{c_o(\text{TcO}_4^- \cdot i\text{S})}{c(\text{TcO}_4^-)} \Rightarrow K_{\text{ex}} c^m(\text{H}^+) c^{m-1}(\text{TcO}_4^-) c_o^i(\text{S}) \quad (3)$$

在温度一定时, K_{ex} 为常数,因此,有:

$$\lg D = m \lg c(\text{H}^+) + (m - 1) \lg c(\text{TcO}_4^-) + i \lg c_o(\text{S}) + \text{常数} \quad (4)$$

1) 图解法求 m 值

令 $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}$, $c_o(\text{TBOPDA})$ 和 $c_o(\text{TBDOODA})$ 均为 0.2 mol/L , 在 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内改变 $\text{Tc}(\text{IV})$ 的浓度, 测定分配比 D 。 $\lg D$ 与 $\lg c(\text{TcO}_4^-)$ 呈线性关系(图 1)。由图 1 直线斜率可知: 对 TBOPDA 和 TBDOODA, $m - 1 = 0$ 。由于 TBOPDA 和 TiBOPDA 是同分异构体, 可以认为两者的萃取行为一致。因此, 3 种英醚的萃取反应式可写为:



2) 图解法求 i 值

图 2(a、b、c) 示出了不同酸度下 3 种英醚的浓度变化对萃取 $\text{Tc}(\text{IV})$ 分配比的影响。由图可以看出: 英醚对 Tc 的萃取行为比较复杂, 水相酸度不同, 萃取机理随之各异。对 TBOPDA 和 TiBOPDA, 在 $c(\text{HNO}_3)$ 为 0.5、2.0、4.0 mol/L 时, i 分别为 2、1.5 和 1.0; 而对 TBDOODA, 在 3 种酸度下均有 $i = 1.0$ 。萃合比随平衡水相酸度和萃取剂种类不同而异的原因有待进一步深入研究。在实验酸度范围内, 英醚仍属中性络合萃取剂^[8], 其官能团为位于分子式两端的羰基, 主碳链上醚键的存在提高了分子的柔韧性, 在空间构型允许的情况下, 醚氧原子也将参与成键。英醚萃取 HTcO_4 时, 可能首先与 H^+ 络合, TcO_4^- 从侧面与 H^+ 结合。

2.4 稀释剂种类的影响

以 TiBOPDA 为例, 实验观察了稀释剂对萃取 $\text{Tc}(\text{IV})$ 的影响。结果列于表 3。

表 3 稀释剂种类对 $\text{Tc}(\text{IV})$ 分配比的影响

Table 3 Effect of diluent on distribution ratio of $\text{Tc}(\text{IV})$

稀释剂	介电常数	D	稀释剂	介电常数	D
硝基丁烷	13	9.42	辛醇	10.34	4.06
二甲苯	2.37	8.74	二乙基苯		3.03
乙基己醇	4.41	5.14	1,3,5-三甲苯	2.3	2.94

注: 有机相为 0.2 mol/L TiBOPDA; 水相为 2.0 mol/L HNO_3 ; (25 ± 1)

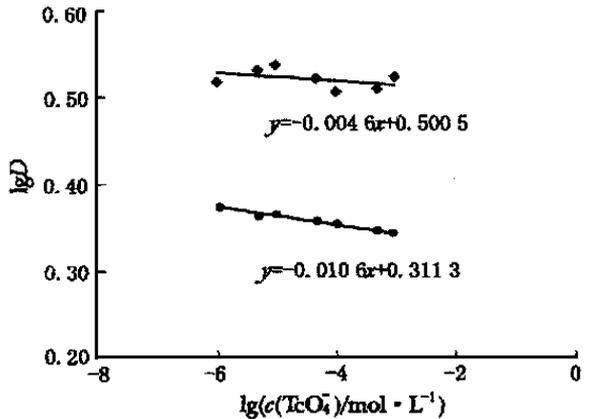


图 1 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度对其分配比的影响

Fig. 1 Dependence of $\lg D$ on Tc concentration under 0.2 mol/L extractant
—TBOPDA; —TBDOODA

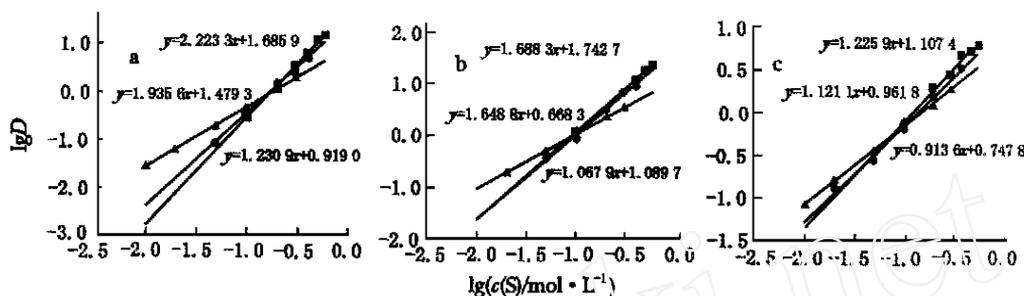


图 2 不同硝酸浓度下的 lg D-lg c(S) 关系

Fig. 2 The relationships of lg D with lg c(S) at various nitric acid solutions

c(HNO₃), mol L⁻¹: a—0.5, b—2.0, c—4.0; —TBOPDA, - - -TiBOPDA, ···TBDOODA

对极性萃取剂,稀释剂极性大通常有利于萃取。但稀释剂在水相中的溶解度及其极性、空间位阻效应和萃取剂在稀释剂中的聚合等均影响萃取。从表 3 可看出:硝基丁烷的极性最大,分配比也最大;Tc 在醇类稀释剂中的分配比低于二甲苯,这可能是由于醇在水中的溶解度大于二甲苯的缘故;二乙基苯和三甲苯作稀释剂时分配比偏低的原因尚不明,含有苯环的稀释剂毒性较大,实际工艺中不采用;乙基己醇和辛醇的分配比差别不大,后者在水中的溶解度低于前者,试验中均采用辛醇。辛醇的密度和粘度较大,使用时加入 60 % 煤油稀释,以利于分相。

2.5 辛醇含量的影响

在用英醚萃取时,稀释剂中必须加入辛醇以防生成三相。以 TiBOPDA 为例,实验观察了稀释剂中的辛醇含量对 Tc() 的萃取影响。实验结果表明:辛醇含量在 20 % ~ 100 % 范围内对 Tc() 的分配比无甚影响。稀释剂中辛醇含量通常选为 40 %。

2.6 温度的影响

温度升高,3 种英醚萃取 Tc() 的分配比均下降。因而,它们的萃取反应为放热反应。英醚萃取 Tc 的浓度平衡常数表达式为:

$$K_{ex} = \frac{c_o(\text{HTcO}_4 \cdot iS)}{c(\text{H}^+) c(\text{TcO}_4^-) c_o^i(S)} = \frac{D}{c(\text{H}^+) c_o^i(S)} \quad (5)$$

由于被萃物 Tc 的浓度很低,可近似用初始酸度和英醚浓度分别代替各自的平衡浓度。这样,由式(5)可计算出表观浓度平衡常数值。在 25 °C、c(HNO₃) = 2.0 mol/L 下,对 TBOPDA (0.1 mol L⁻¹)、TiBOPDA(0.2 mol L⁻¹)和 TBDOODA(0.1 mol L⁻¹),其值分别为 18.5、19.2 和 4.9。根据反应的热力学关系式,有:

$$G = - RT \ln K = H - TS \quad (6)$$

以浓度平衡常数代替热力学平衡常数,则有:

$$\lg K_{ex} = - \frac{H}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{S}{2.303 R} \quad (7)$$

以 lg K_{ex}对 1/T 作图,可得到一直线(图 3(a,b))。由该直线的斜率和截距可求出萃取反应的热力学函数值(表 4)。

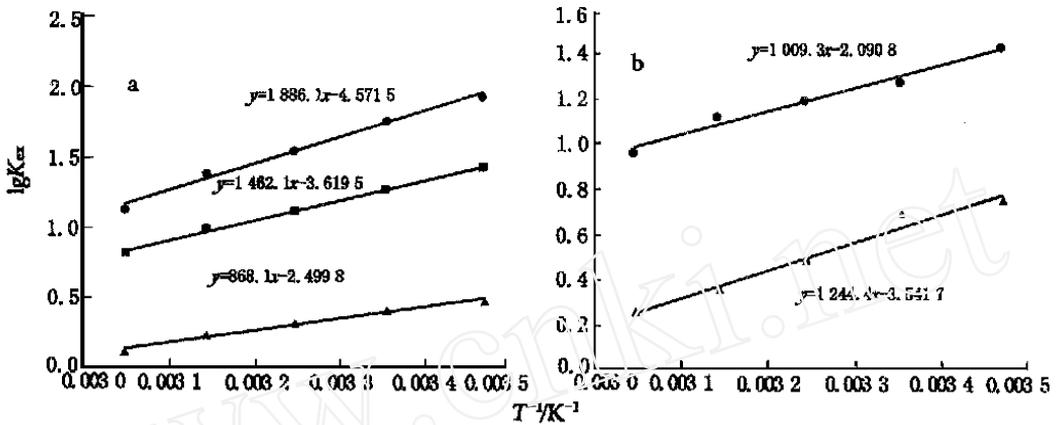


图 3 温度对 Tc() 的表观平衡常数 K_{ex} 的影响

Fig. 3 Effect of temperature on K_{ex} of Tc()

a: 0.2 mol/L TiBOPDA; — 0.5 mol L⁻¹ HNO₃, — 2.0 mol L⁻¹ HNO₃, — 4.0 mol L⁻¹ HNO₃
 b: c(HNO₃) = 2.0 mol/L; — TBOPDA, — TBDOODA

表 4 3 种英醚萃取 Tc() 时的萃取反应热力学函数

Table 4 The thermodynamic functions of extraction reaction between Tc and 3 kinds of amido podands

英醚	c(HNO ₃)/mol L ⁻¹	H/kJ · mol ⁻¹	S/J · mol ⁻¹ · °K ⁻¹	G ⁰ /kJ · mol ⁻¹
TiBOPDA	0.5	- 36.1	- 87.5	- 10.0
	2.0	- 28.0	- 69.0	- 7.44
	4.0	- 16.6	- 47.9	- 2.33
TBOPDA	2.0	- 19.3	- 40.0	- 7.38
TBDOODA	4.0	- 23.8	- 67.8	- 3.59

注:1) G 为 298 K 时的计算值

酸度不同,热力学函数值随之不同。对同一英醚,酸度低,热效应大,自由能降低大,熵降低多;酸度高,热效应低,自由能降低少,熵降低少。TBOPDA 和 TiBOPDA 的萃取反应自由能变化基本一致,这反映出两者萃取 Tc() 的萃取常数基本一致;TBDOODA 的自由能变化小,萃取分配比亦小。萃取前后的熵值变化大小主要与分子构型的熵变化有关, TBDOODA 分子大,构型熵大;TiBOPDA 分子相对小,且对称性好,因而构型熵小。

3 结论

1) 英醚萃取 Tc() 的分配比 D 在 HNO₃ 浓度为 2.0 mol/L 时达到极大,盐的存在使英醚萃取 Tc() 的分配比降低。2) 英醚萃取 Tc() 时生成的萃合物组成随酸度而变化。对 TBOPDA 和 TiBOPDA,水相酸度为 0.5、2.0 和 4.0 mol/L 时生成的萃合物分别为 HTcO₄ · 2S、HTcO₄ · 1.5S 和 HTcO₄ · S;在上述 3 种酸度下, TBDOODA 的萃合物均为 HTcO₄ · S。3) 稀释剂中的辛酸含量对 Tc() 的分配比影响不大。稀释剂的极性增大, Tc() 的分配比随之增加。4) 英醚萃取 Tc() 的反应均为放热反应。酸度不同,热力学函数值有异。

参考文献:

- [1] Pruett DJ. The Solvent Extraction Behavior of Technetium, Part ——The Nitric Acid-tri-*n*-butyl Phosphate System[J]. Radiochim Acta, 1981, 28:153~157.
- [2] Pruett DJ. The Solvent Extraction Behavior of Technetium, Part ——The Hydrochloric Acid-tri-*n*-butyl Phosphate System[J]. Radiochim Acta, 1981, 29:107~111.
- [3] Pruett DJ. The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium by Tributyl Phosphate[J]. Sep. Sci. Technol., 1981, 6(9):157~179.
- [4] Kanellakopoulos B, Konig CP. On the Extraction Behavior of Technetium With Respect to the Purex Process [J]. Radiochim Acta, 1983, 33:169~175.
- [5] Lieser KH, Kruger A, Singh RN. Extraction of Tc() by Tri-*n*-butyl Phosphate[J]. Radiochim Acta, 1981, 28:97~101.
- [6] 冯孝贵,梁俊福,宋崇立,等. 硝酸体系中三烷基膦萃取 Tc()的研究[J]. 核化学与放射化学,1998,20(2):96~102.
- [7] 四川大学化学系 SEXPA 工艺研究组. 溶剂萃取法从高放废液中分离⁹⁰Sr 的 SEXPA 工艺鉴定材料[P]. 中国专利:94112358.5,1997-01-30.
- [8] 叶国安,何建玉,姜永青,等. 酰胺英醚对 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.

Study on the Extraction of Technetium With Amido Podand

YE Guo-an¹, LUO Fang-xiang¹, JIANG Yong-qing¹, DING Song-dong², CHEN Wen-jun²

(1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing 102413, China;

2. Chemistry Department of Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract By using *n*-octanol and kerosen as diluent, the extraction behavior of technetium from nitric acid solution is studied with N,N,N,N'-tetrabutyl-3-oxa-pentanediamide (TBOPDA), N,N,N,N'-tetrabutyl-3-oxa-pentanediamide (TiBOPDA) and N,N,N,N'-tetrabutyl-3,6-dioxaoctanediamide (TBDOODA). The extraction equilibrium is an exothermic reaction. The composition of the extraction complex and the extraction mechanism are also examined. The extraction reaction is $H^+ + TcO_4^- + iS \rightleftharpoons HTcO_4 \cdot iS$ (*S* is extractant). When the concentration of nitric acid is 0.5, 2.0 and 4.0 mol/L, *i* equals 2, 1.5 and 1.0, respectively for both TBOPDA and TiBOPDA; whereas *i* equals 1.0 for TBDOODA in above three nitric acid solutions. At 25 and $c(HNO_3) = 2.0$ mol/L, the apparent extraction constant K_{ex} is 18.5, 19.2 and 4.9 for TBOPDA (0.1 mol/L), TiBOPDA (0.2 mol/L) and TBDOODA (0.1 mol/L), respectively. The change of thermodynamic functions of extraction reaction, H , S and G are measured or calculated.

Key words amido podand; extraction; technetium