

1-苯基-3-甲基-4-辛酰基吡唑啉酮-5 的合成 及其对 Sr 萃取性能的研究

夏文¹, 叶宏生¹, 徐利军¹, 林敏¹, 金晓峰², 陈义珍¹, 陈克胜¹

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 广西大学, 广西 南宁 530004)

摘要:通过 1-苯基-3-甲基-吡唑啉酮-5(PMP)与辛酰氯合成萃取剂 1-苯基-3-甲基-4-辛酰基吡唑啉酮-5(PMCyP), 并对其萃取 Sr 的影响因素, 如酸度、Sr 浓度、萃取时间和稀释剂等进行研究。实验获得的 Sr 的最佳萃取条件为: 以甲基异丁酮(MIBK)为稀释剂, 配制成 5 g/L 的 PMCyP 溶液, 调节溶液的 pH 至 9.0, 萃取平衡时间为 1 min, 反萃液为 0.1 mol/L HCl 溶液。通过调节萃取液的 pH 值, 可实现 Sr 和 Y 的分离, 并可将其用于裂变产物中放射性 Sr 的分离。实验测得 10 mL 1 g/L PMCyP-MIBK 对 Sr 的饱和萃取容量约为 1 mg, 萃合比为 3 : 1。

关键词:1-苯基-3-甲基-4-辛酰基吡唑啉酮-5; 合成; 萃取; 分离; 饱和萃取容量

中图分类号: O621.3; O656.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)S0-0088-04

Synthesis and Extractive Property Evaluation of 1-phenyl-3-methyl-4-caprylpyrazolone-5

XIA Wen¹, YE Hong-sheng¹, XU Li-jun¹, LIN Min¹, JIN Xiao-feng²,
CHEN Yi-zhen¹, CHEN Ke-sheng¹

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: 1-phenyl-3-methyl-4-caprylpyrazolone-5 (PMCyP) was synthesized from 1-phenyl-3-methyl-pyrazolone-5 (PMP) and caprylyl chloride, and some extraction parameters were investigated such as the acidity, the concentration of Sr, the time of the extraction and the thinners. 5 g/L PMCyP-MIBK, pH=9.0 and 1 min of extraction are testified the best condition. The final solution of Sr is stored in 0.1 mol/L hydrochloric acid. Strontium and yttrium can be separated by changing the acidity, and it can be used to separate the radioactive Sr from matrix. The saturation of 10 mL 1 g/L PMCyP-MIBK is about 1 mg, and the stoichiometric proportion to Sr is 3 : 1 in extraction.

Key words: 1-phenyl-3-methyl-4-caprylpyrazolone-5; synthesis; extraction; separation; saturation

放射性同位素中的 $^{89-93}\text{Sr}$ 是核燃料裂变产物中的高额产物,其处理和分离方法一直备受关注。常用的分离方法有沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法,由于主要的铯放射性核素中均有相应的钷放射性子体,如 ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{95}Sr - ^{95}Y ,因此,在测定放射性铯的衰变率时,有子体钷的干扰,因此,为得到放化纯的铯,常用溶剂萃取法进行Sr-Y分离。常用萃取剂有二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)、1-苯基-3-甲基-4-辛酰基吡唑啉酮-5(PMCyP)、二环己基18-冠-6。

PMCyP是一种 β 二酮型螯合萃取剂,具有酮式和烯醇式两种互变结构,酮式结构无色,可在酒精-水混合物中重结晶获得,而烯醇式结构为黄色,可从氯仿中重结晶得到,两种物质化学性质相似。Jensen^[1]介绍了由PMP(1-苯基-3-甲基-吡唑啉酮-5)进行酰基化生成PMCyP的合成方法及其物理、化学性质。Mirza^[2]以甲基异丁酮为稀释剂,从 ^{90}Sr - ^{90}Y 混合物中分离了 ^{90}Y ,从辐照的 Y_2O_3 中分离了 ^{89}Sr 。从辐照的铁、镍、钴中分离无载体 ^{54}Mn 、 ^{58}Co 、 ^{59}Fe 的方法也有报道。

本工作主要通过对自行合成的PMCyP萃取Sr时pH值、萃取时间、稀释剂等的影响进行研究,寻找最佳萃取条件,以实现Sr-Y的分离,为后续 ^{95}Y 的分离做好技术准备。

1 实验

1.1 仪器与主要试剂

UV-365型紫外分光光度计,日本SHIMADZU公司;LD4-2型离心机,北京医用离心机厂;JB-2型定时双向磁力加热搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司。

1-苯基-3-甲基-吡唑啉酮-5(PMP),天津市大茂化学试剂厂;偶氮砷Ⅲ,0.05%;Sr标准溶液,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$;Y标准溶液,102 $\mu\text{g}/\text{mL}$;其他试剂均为分析纯。

1.2 PMCyP合成

将17.4 g PMP加入到带有长颈漏斗和回流冷凝器的烧瓶中,加入50 mL二氧杂环己烷,微热使之溶解。再加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 g,并在1 min内逐滴加入10 mL辛酰氯。混合物在红外灯照射下,用磁力搅拌器边搅拌边回流约90 min,直到有黄色的钙的化合物生成。加入

100 mL 3 mol/L HCl溶液溶解生成的钙化合物,在酒精-水溶液中,生成物会重结晶^[3](产率为83%,熔点为76 $^{\circ}\text{C}$)。

本实验分别取15、30、90、180 min进行合成,4次产物经重结晶均可得到浅黄色针状晶体,但颜色深浅略有不同。经测定,各产物开始融熔至完全融熔温度依次为77~78、76~78、76~78、76.5~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 萃取实验

准确称取一定量上述萃取剂溶于稀释剂中配成5 g/L溶液。萃取前,先用不含金属离子的缓冲溶液预平衡,然后取10 mL萃取剂与10 mL该pH值的一定浓度Sr或Y溶液,萃取1 min,若溶液出现乳化现象,则需进行离心分离,取萃余相进行分光光度法测量,通过其中金属离子的浓度计算萃取率。分光光度法所用显色剂为0.05%偶氮砷Ⅲ,测量酸度pH=6.4,单色光波长为643 nm,波长宽度为1 nm。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂的影响

本实验分别采用三氯甲烷、丁酮、环己酮、甲基异丁酮(MIBK)为稀释剂,配制成5 g/L PMCyP溶液,在pH值为3.0、7.0、9.0时进行Sr的萃取实验,结果示于图1。

从图1可看出:pH=3.0和7.0时,几种稀释剂的萃取效果均不好;pH=9.0,环己酮为稀释剂时出现严重乳化现象,且萃取效果不好,三氯甲烷为稀释剂时基本不萃取,丁酮为稀释剂时萃取效果很好但丁酮在水中的溶解度太大,有机相损失严重,甲基异丁酮为稀释剂时可定量萃取

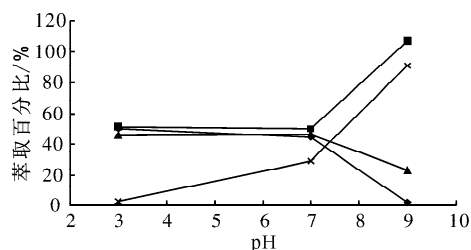


图1 不同稀释剂对萃取Sr的效率的影响

Fig.1 Influence of thinner on extraction of Sr with PMCyP

◆——三氯甲烷; ■——丁酮;
▲——环己酮; ×——甲基异丁酮

Sr, 萃取效率大于 90%。

2.2 pH 对 PMCyP-MIBK 萃取 Sr、Y 的影响

配制一系列 pH 值依次为 1.1、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、8.6、9.0、9.4、10.0、12.0 的缓冲溶液, 取 3 mL Sr 或 Y 标准溶液, 加入到上述系列缓冲溶液中, 定容至 25 mL 后用 25 mL PMCyP-MIBK 进行萃取, 萃取时间 1 min。在 $\text{pH} > 6$ 时会出现乳化现象, 需进行离心分离, 取分离后萃余相, 调至 $\text{pH} = 6.4$, 加入 10 mL 偶氮砷 III 显色剂后用 $\text{pH} = 6.4$ 的缓冲溶液定容至 100 mL, 测吸光度, 尔后, 根据吸光度计算不同 pH 时的萃取率, 并绘制 pH 与萃取率的关系曲线(图 2)。

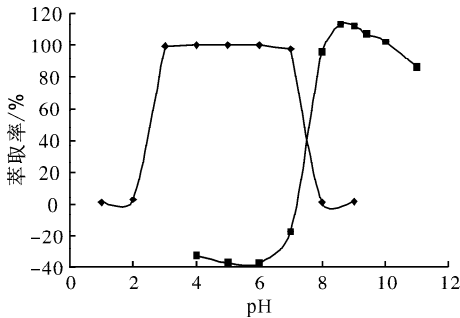


图 2 PMCyP 萃取水相 pH 对 Sr、Y 萃取率的影响

Fig. 2 Effect of pH of equilibrium aqueous phase on extraction of Sr, Y with PMCyP

◆—Y; ■—Sr

从图 2 可看出: PMCyP-MIBK 对 Y 的萃取 pH 为 3~7, 萃取率接近 100%, 在 $\text{pH} > 7$ 时, 由于 Y 的水解, 萃取效果陡然下降; 对 Sr 的萃取主要在 $\text{pH} > 8$ 时, $\text{pH} = 9$ 时, 萃取率达到最大。因此, 可通过调节 pH 来实现 Sr 与 Y 的分离。

2.3 萃取时间对 PMCyP-MIBK 萃取 Sr 的影响

用 $\text{pH} = 9.0$ 的缓冲溶液配制一定浓度的 Sr 标准溶液。取 20 mL PMCyP-MIBK 萃取剂和 20 mL Sr 标准溶液, 以不同时间进行萃取, 经离心分相后测量萃余相吸光度。不同萃取时间与萃取效果的关系示于图 3。

^{94}Sr 和 ^{95}Sr 的半衰期分别为 73.5、23.9 s, 因此, ^{95}Sr - ^{95}Y 的分离宜在产物生成后 1 min 内完成, 以最大程度的去除 ^{94}Sr 及其子体 ^{94}Y 的干扰。由图 3 可看出, PMCyP-MIBK 萃取 Sr

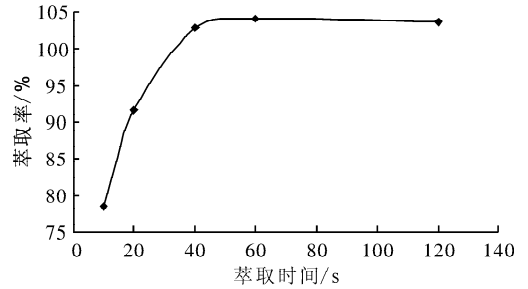


图 3 萃取时间对 PMCyP-MIBK 萃取 Sr 的影响
Fig. 3 Influence of time on extraction of Sr with PMCyP-MIBK

速率快, 1 min 可平衡, 且非平衡时萃取效率高, 10 s 达到 70% 以上, 可满足 ^{95}Sr - ^{95}Y 的快速分离。

2.4 Sr 浓度与萃取效果关系

由于 ^{95}Sr 半衰期短, 需采用在线分离, 由于待分离溶液中 ^{95}Sr 的浓度低, 需加入一定量载体。本实验用不同浓度 Sr 初始溶液对萃取效果的影响进行了测定, 以选择合适的载体浓度。将 Sr 标准溶液配成不同浓度的系列溶液, 在 $\text{pH} = 9.0$ 时分别进行萃取, 得到 Sr 浓度在 1~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, PMCyP-MIBK 均可将其定量萃取, 是载体溶液的可选浓度。

2.5 萃取饱和容量和萃合比的测定

固定有机相浓度, 改变 Sr 溶液浓度, 分别进行萃取, 测量反萃相 Sr 浓度, 当其趋于定值时, 可得到 PMCyP-MIBK 对 Sr 的饱和容量。本实验测得 10 mL 1 g/L 的萃取剂萃取容量约为 1 mg。

采用饱和萃取法测定 PMCyP-MIBK 对 Sr 的萃合比。固定水相中 Sr 的浓度为一定过量值, 改变 PMCyP-MIBK 浓度, 分别为 1、3、5 g/L, 使有机相达到饱和萃取, 取反萃相测 Sr 浓度, 实验得到 5、3、1 g/L 有机相中 Sr 浓度比为 4.2 : 3.2 : 1.0, 根据不同浓度萃取剂与 Sr 分子数之比可计算三者均接近同一数值 3, 即萃合比为 3 : 1。

3 结论

1) 萃取剂 1-苯基-3-甲基-4-辛酰基吡唑啉酮-5 对 Sr 的萃取具有平衡时间短、萃取效率高、对 Y 的分离系数大等优点。

2) 萃取 Sr 平衡时间只需 1 min, 有望用于

短寿命Sr同位素的分离和高速离心萃取器的不平衡快速萃取分离中。PMCyP-MIBK在pH=9时对Sr的萃取率可达100%。稀释剂宜采用甲基异丁酮,配成5 g/L PMCyP-MIBK萃取剂,10 mL 1 g/L PMCyP-MIBK溶液对Sr的饱和萃取容量为1 mg,萃合比为3:1。

3) PMCyP-MIBK对Y的萃取主要发生在酸性环境下,通过调节pH,可实现Sr-Y的分离,因此,它也可用于环境测评中⁹⁰Sr-⁹⁰Y的分离。

参考文献:

- [1] JENSEN B S. The synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5 [J]. Acta Chem Scand, 1959, 13(8): 1 668-1 670.
- [2] MIRZA M Y. A new method for the carrier-free production of ⁹⁰Y from ⁹⁰Sr-⁹⁰Y mixture and ⁸⁹Sr from neutron-irradiated Y₂O₃ [J]. Anal Chim Acta, 1968, 40: 229-233.
- [3] MIRZA M Y. Carrier-free separation of ^{115m}In from irradiated Cd by solvent extraction with 1-phenyl-3-methyl-4-caprylpyrazolone-5 [J]. Talanta, 1968, 15: 137-140.
- [4] YANG Weifan, YUAN Shuanggui. Extraction of thorium traces from hydrochloric acid media by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 256(1): 149-152.
- [5] MIRZA M Y. Liquid-liquid extraction methods for the production of carrier-free ¹¹⁵Cd and ^{89,90}Sr from fission products[J]. Anal Chim, 1968, 40: 235-240.
- [6] MIRZA M Y. Radiochemical separation of ⁴⁵Ca-⁴⁶Sc, ¹⁴⁰Ba-¹⁴⁰La and ⁸⁹Sr-¹³³Ba by liquid-liquid extraction using 1-phenyl-3-methyl-4-caprylpyrazolone-5[J]. Radiochim Acta, 1967, 8: 216-210.
- [7] JENSEN B S. Solvent extraction of metal chelates: II. An investigation on some 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5[J]. Acta Chem Scand, 1959, 13: 1 890-1 896.
- [8] GRAHEK Z, KOSUTIC K, LULIC S. Improved method for the separation of radioactive strontium from various samples by mixed solvent anion exchange [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1999, 242(1): 33-40.
- [9] 刘安喜,张秋萍,吴立城,等. 1-苯基-3-甲基-4-苯氧乙酰基-5-吡唑啉酮对金属离子萃取行为的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1995, 17(1): 75-77.
- LIU Anxi, ZHANG Qiuping, WU Licheng, et al. Study on extractive behaviour of metallic ions by 1-phenyl-3-methyl-4-phenoxyacetyl-5-pyrazolone [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 1995, 17(1): 75-77(in Chinese).