

# 离子液体萃取铼和铊的研究

宋岳\* 孙涛祥\* 陈庆德 沈兴海†

北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871;

\* 同等贡献作者; † 通信作者, E-mail: xshen@pku.edu.cn

**摘要** 系统地研究离子液体对 $\text{ReO}_4^-$ 和 $\text{TcO}_4^-$ 的萃取。结果发现, 咪唑类和季铵盐类离子液体可通过阴离子交换机理高效萃取 $\text{ReO}_4^-$ 和 $\text{TcO}_4^-$ 。其中,  $\text{PF}_6^-$ 类离子液体对 $\text{ReO}_4^-$ 和 $\text{TcO}_4^-$ 的萃取效率明显高于 $\text{NTf}_2^-$ 类离子液体。当阴离子相同时, 离子液体阳离子侧链增长, 萃取效率增大。增加水相 $\text{HNO}_3$ 浓度或在水相中加入相应离子液体的阴离子可以抑制 $\text{ReO}_4^-$ 和 $\text{TcO}_4^-$ 的萃取。水相中加入相应离子液体的阳离子则可以促进萃取反应进行。在低酸度下, 己基三丁基铵双三氟甲磺酰亚胺 $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$ 和1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 对模拟废液中的 $\text{ReO}_4^-$ 均具有很好的萃取选择性。 $\text{LiNTf}_2$ 和 $\text{KPF}_6$ 水溶液可以分别实现对 $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中 $\text{ReO}_4^-$ 的有效反萃。

**关键词** 离子液体;  $\text{ReO}_4^-$ ;  $\text{TcO}_4^-$ ; 萃取选择性; 萃取机理

**中图分类号** O69

## Extraction of Technetium and Rhenium with Ionic Liquid

SONG Yue\*, SUN Taoxiang\*, CHEN Qingde, SHEN Xinghai†

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871; \* These authors contributed equally to this work; † Corresponding author, E-mail: xshen@pku.edu.cn

**Abstract** The extraction of  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{TcO}_4^-$  by ionic liquids (ILs) were investigated systematically. The results indicated that imidazolium and quaternary ammonium ILs could extract  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{TcO}_4^-$  efficiently via anion-exchange mechanism. Compared with  $\text{NTf}_2^-$ -based ILs,  $\text{PF}_6^-$ -based ILs had a higher extraction efficiency towards  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{TcO}_4^-$ . With respect to the ILs with an identical anion, the extraction efficiency increased with the increase of the chain length of IL's cations. The addition of  $\text{HNO}_3$  and IL's anion in aqueous phase decreased the extraction efficiency, while the increase of the concentration of IL's cation led to an opposite effect. At a lower concentration of nitric acid,  $\text{ReO}_4^-$  ions were selectively extracted by either  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  or  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  from simulated liquid waste.  $\text{KPF}_6$  and  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solutions can strip  $\text{ReO}_4^-$  effectively from  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  and  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$ , respectively.

**Key words** ionic liquid;  $\text{ReO}_4^-$ ;  $\text{TcO}_4^-$ ; extraction selectivity; extraction mechanism

铼-99 ( $^{99}\text{Tc}$ )是一种长寿命的 $\beta$ 放射性核素, 在乏燃料后处理废液中以 $\text{TcO}_4^-$ 的形式稳定存在, 具有半衰期长( $2 \times 10^5$  a)、裂变产额高和环境迁移率高等特点, 是放射性废物长期处置以及环境安全评估中最重要的核素之一。由于铊与铼半径相近且地球化学行为相似, 因此通常用铊作为铼的替代物进行

模拟研究<sup>[1]</sup>。

溶剂萃取是分离 $\text{TcO}_4^-$ 和 $\text{ReO}_4^-$ 最有效的方法之一。用传统有机溶剂萃取分离 $\text{TcO}_4^-$ 和 $\text{ReO}_4^-$ 已有报道, 其中用到的萃取剂有磷酸三丁酯<sup>[2]</sup>、三烷基氧化膦<sup>[3]</sup>、冠醚<sup>[4]</sup>、季铵盐<sup>[5]</sup>、季磷盐<sup>[6]</sup>、季砷盐<sup>[7]</sup>、四苯基吡啶<sup>[8]</sup>和二酰胺类萃取剂<sup>[9-10]</sup>等。

国家自然科学基金(91226112)资助

收稿日期: 2016-05-25; 修回日期: 2016-06-03; 网络出版时间: 2017-03-29

离子液体(ionic liquids, ILs)是一类由有机阳离子与有机或无机阴离子构成的、在室温或室温上下呈液态的有机盐类。与挥发性有机溶剂相比, ILs 具有蒸气压低、热稳定性高、电化学窗口宽及性质可调等特点<sup>[11-14]</sup>。在放射性金属离子萃取方面, 离子液体体系因具有萃取效率高、萃取选择性好、辐照稳定性高等特点, 在乏燃料后处理研究中备受关注<sup>[15]</sup>。本课题组近年来在离子液体体系萃取关键放射性元素和裂变元素(U, Th, Sr, Cs 等)方面进行了系统的研究<sup>[15-19]</sup>。

在不含萃取剂时, 离子液体能够对一些金属离子进行萃取。Chun 等<sup>[20]</sup>发现, 碱金属离子可以被 1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ 萃取, 萃取效率随着离子液体碳链的增长而降低, 反应通过阳离子交换机理进行。Xu 等<sup>[18]</sup>研究异丙氧基杯[4]冠-6 (BPC6)在 1-烷基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中萃取  $\text{Cs}^+$  时发现,  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 也能萃取  $\text{Cs}^+$ 。Zuo 等<sup>[21]</sup>发现,  $[C_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 可以萃取  $\text{Ce}^{4+}$ , 反应通过 1 个  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 离子与 2 个  $\text{PF}_6^-$ 离子交换进行。

针对离子液体体系萃取分离铈和铼的研究, 仅有为数不多的报道。Stepinski 等<sup>[22]</sup>研究了以季磷盐离子液体十四烷基三己基磷双三氟甲基磺酰亚胺 $[\text{P}_{14,666}][\text{NTf}_2]$ 为稀释剂、以二环己基 18 冠 6 (DCH18C6)为萃取剂对  $\text{TcO}_4^-$ 和  $\text{ReO}_4^-$ 的萃取, 结果表明反应按中性复合物机理进行, 冠醚结合  $\text{Na}^+$ 形成  $\text{Na}\cdot\text{CE}^+$ ,  $\text{TcO}_4^-$ 和  $\text{ReO}_4^-$ 以反离子形式参与萃合物的形成。他们还发现, 季磷盐离子液体可以萃取  $\text{ReO}_4^-$ 和  $\text{TcO}_4^-$ , 但萃取效率不高。能否利用离子液体性质可调的特点, 筛选出对  $\text{TcO}_4^-$ 和  $\text{ReO}_4^-$ 具有较高萃取效率的离子液体, 还有待研究。此外, 离子液体体系萃取  $\text{TcO}_4^-$ 和  $\text{ReO}_4^-$ 的选择性研究尚未见报道。

本文研究乏燃料后处理中应用最多的咪唑类和季铵盐类离子液体的结构变化对  $\text{TcO}_4^-$ 和  $\text{ReO}_4^-$ 萃取的影响, 针对酸效应、盐效应、萃取选择性和反萃等问题, 进行系统的研究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验试剂

实验中, 离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ( $n=2, 4, 6, 8$ )和 $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ( $n=4, 6, 8$ )由 1-烷基-3-甲基咪唑溴盐 $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ 分别与双三氟甲基磺酰亚胺锂盐

( $\text{LiNTf}_2$ )和六氟磷酸钾( $\text{KPF}_6$ )经过复分解反应制得<sup>[11]</sup>。 $\text{LiNTf}_2$ 、 $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ 、季铵盐离子液体己基三乙基铵双三氟甲烷磺酰亚胺 $[\text{N}_{6,222}][\text{NTf}_2]$ 、己基三丁基铵双三氟甲烷磺酰亚胺 $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$ 和癸基三丁基铵双三氟甲烷磺酰亚胺 $[\text{N}_{10,444}][\text{NTf}_2]$ 均购于中国科学院兰州化学物理研究所, 纯度高于 99%。 $\text{KPF}_6$  (Aladdin 试剂)和  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (Aldrich 试剂)纯度均高于 99%。 $^{99}\text{Tc}$ 以  $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$  水溶液的形式从 Eckert & Ziegler 公司购买。配制模拟废液使用的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  均为分析纯。实验用水为超纯水。模拟废液的组成见表 1。

### 1.2 实验仪器

水相中的高铼酸根浓度用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES, Leeman, 美国)测量。水相以及离子液体相中  $^{99}\text{Tc}$  的计数使用液闪分析仪(PerkinElmer, 美国)测量。在傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(APEX IV, Bruker, 美国)上对样品进行电喷雾质谱(ESI-MS)表征。

### 1.3 实验方法

在 2 mL 塑料离心管中加入 0.5 mL 水相和 0.5 mL 离子液体相。298 K 条件下, 在恒温振荡器中振荡 1 小时后离心分相。用 ICP-AES 测量水相中 Re 的初始浓度( $C_i$ )以及萃取平衡后水相中剩余的 Re 浓度( $C_e$ )。萃取前后两相体积未发生明显变化, 因而  $\text{ReO}_4^-$ 的萃取效率可由式(1)计算得到。对于  $^{99}\text{Tc}$  的萃取, 分别取水相和有机相各 0.1 mL, 加入测量瓶中, 并加入 1 mL 闪烁液, 用液闪分析仪测量水相中  $^{99}\text{Tc}$  的计数( $C_m$ )和离子液体相中  $^{99}\text{Tc}$  的计数( $C_f$ )。所有实验中, 母液中  $^{99}\text{Tc}$  每分钟计数为  $30000\pm 1000$ , 说明 1 mL 闪烁液远高于所需量。萃取前后两相体积未发生明显变化, 因而  $\text{TcO}_4^-$ 的萃

表 1 模拟废液(SLW)的组成<sup>[19]</sup>  
Table 1 Compositions of simulated liquid waste (SLW)<sup>[19]</sup>

元素	浓度/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	元素	浓度/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Sr	0.54	Ru	0.38
Cs	0.54	Ni	0.17
Zr	0.68	Nd	1.00
Cr	0.34	U	2.38
Re	0.15		

取效率可由式(2)计算得到。实验中每组数据重复 3 次, 误差在±5%以内。

$$E_{Re} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\%, \quad (1)$$

$$E_{Tc} = \frac{C_f}{C_f + C_m} \times 100\%。 \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 咪唑类和季铵盐类离子液体萃取铼和锝的研究

图 1 为咪唑类和季铵盐类疏水性离子液体萃取  $ReO_4^-$  和  $TcO_4^-$  的实验结果。实验中除  $[N_{6,222}][NTf_2]$  和  $[C_2mim][NTf_2]$  外, 同一离子液体对示踪量  $TcO_4^-$  的萃取效率均大于对常量  $ReO_4^-$  的萃取效率。

随着咪唑类离子液体侧链增长, 对  $ReO_4^-$  和  $TcO_4^-$  的萃取效率逐渐增大,  $[C_nmim][NTf_2]$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 对  $ReO_4^-$  的萃取效率依次为 20%, 31%, 39% 和 48%。3 种季铵盐离子液体中,  $[N_{6,444}][NTf_2]$  与  $[N_{10,444}][NTf_2]$  的萃取效率差别不大, 对  $TcO_4^-$  的萃取效率均达到 80% 左右, 明显高于  $[N_{6,222}][NTf_2]$  的萃取效率。阳离子结构相同时,  $PF_6^-$  类离子液体对  $ReO_4^-$  和  $TcO_4^-$  的萃取效率明显高于  $NTf_2^-$  类离子液

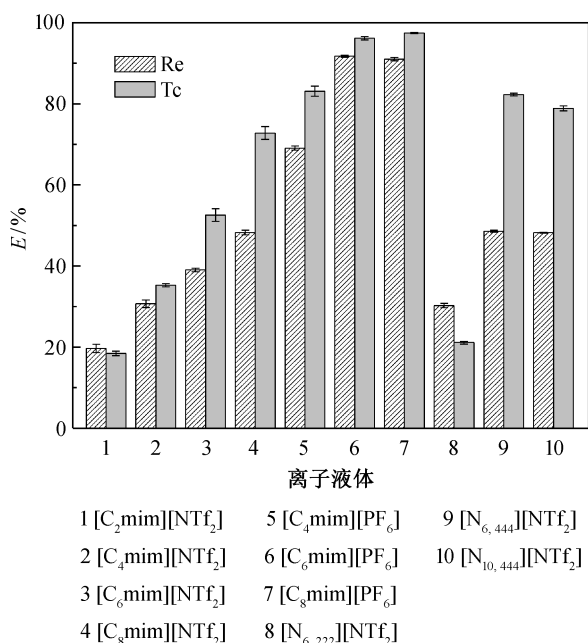


图 1 不同离子液体对 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  和示踪量  $TcO_4^-$  的萃取效率

Fig. 1 Extraction efficiencies of 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  and tracer amount of  $TcO_4^-$  using different ILs

体, 例如,  $[C_8mim][NTf_2]$  对  $ReO_4^-$  的萃取效率为 48%, 而  $[C_8mim][PF_6]$  对  $ReO_4^-$  的萃取效率可以达到 91%。

### 2.2 萃取酸效应

分别以萃取效率最高的  $[C_8mim][PF_6]$  和  $[N_{6,444}][NTf_2]$  为  $PF_6^-$  类和  $NTf_2^-$  类离子液体的代表, 进一步研究水相硝酸浓度对  $TcO_4^-$  和  $ReO_4^-$  萃取的影响(图 2)。可以看出, 硝酸的加入明显降低  $TcO_4^-$  和  $ReO_4^-$  的萃取效率。 $[C_8mim][PF_6]$  中, 无硝酸存在时  $TcO_4^-$  的萃取效率为 97%, 而在 4 mol/L  $HNO_3$  条件下萃取效率为 78%;  $[C_8mim][PF_6]$  中, 无硝酸存在时  $ReO_4^-$  的萃取效率为 91%, 而在 4 mol/L  $HNO_3$  条件下萃取效率仅为 40%。为了进一步确定究竟是  $H^+$  还是  $NO_3^-$  在抑制萃取, 我们考察了水相  $LiNO_3$  浓度对  $ReO_4^-$  萃取的影响, 结果与硝酸的影响基本上一致(图 2), 表明主要是  $NO_3^-$  对萃取起到抑制作用。

### 2.3 萃取盐效应

图 3 为水相离子液体中阴阳离子浓度改变对  $[N_{6,444}][NTf_2]$  和  $[C_8mim][PF_6]$  萃取  $ReO_4^-$  的影响。在  $[N_{6,444}][NTf_2]$  萃取  $ReO_4^-$  的体系中,  $ReO_4^-$  的萃取

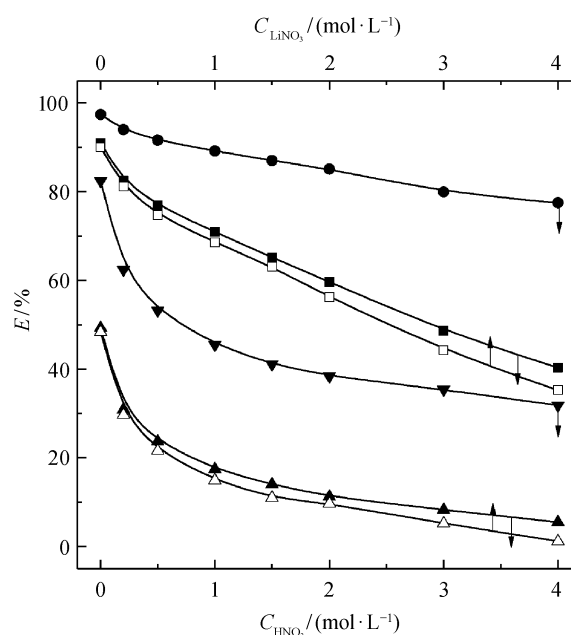


图 2  $HNO_3$  (实心符号) 和  $LiNO_3$  (空心符号) 对  $[N_{6,444}][NTf_2]$  萃取 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  ( $\blacktriangle$  和  $\triangle$ ) 和示踪量  $TcO_4^-$  ( $\blacktriangledown$ ) 以及对  $[C_8mim][PF_6]$  萃取 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  ( $\blacksquare$  和  $\square$ ) 和示踪量  $TcO_4^-$  ( $\bullet$ ) 的影响

Fig. 2 Effect of  $HNO_3$  (solid) and  $LiNO_3$  (hollow) on the extraction of 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  ( $\blacktriangle$  and  $\triangle$ ) and tracer amount of  $TcO_4^-$  ( $\blacktriangledown$ ) by  $[N_{6,444}][NTf_2]$ , and on the extraction of 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  ( $\blacksquare$  and  $\square$ ), tracer amount of  $TcO_4^-$  ( $\bullet$ ) by  $[C_8mim][PF_6]$

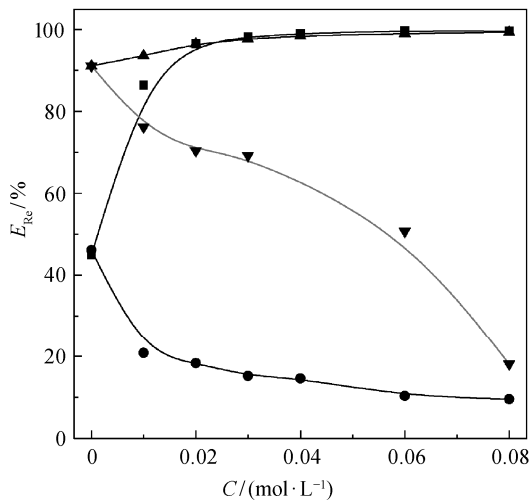


图3  $[N_{6,444}]Cl$  (■)、 $LiNTf_2$  (●)对 $[N_{6,444}][NTf_2]$ 萃取0.01 mol/L  $ReO_4^-$ 以及 $[C_8mim]Cl$  (▲)、 $KPF_6$  (▼)对 $[C_8mim][PF_6]$ 萃取0.01 mol/L  $ReO_4^-$ 的影响

Fig. 3 Effects of  $[N_{6,444}]Cl$  (■) and  $LiNTf_2$  (●) on the extraction of 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  by  $[N_{6,444}][NTf_2]$ , and effects of  $[C_8mim]Cl$  (▲) and  $KPF_6$  (▼) on the extraction of 0.01 mol/L  $ReO_4^-$  by  $[C_8mim][PF_6]$

效率随着水相 $[N_{6,444}]Cl$ 浓度增大而逐渐升高,水相中加入0.02 mol/L  $[N_{6,444}]Cl$ 时,萃取效率从45%增至97%。 $LiNTf_2$ 的加入明显地抑制了 $ReO_4^-$ 的萃取,当在水相中加入0.02 mol/L  $LiNTf_2$ 时, $ReO_4^-$ 的萃取效率从45%降至18%。类似地,在 $[C_8mim][PF_6]$ 萃取 $ReO_4^-$ 的体系中, $ReO_4^-$ 的萃取效率随着水相 $[C_8mim]Cl$ 浓度增大而逐渐升高; $KPF_6$ 的加入则明显地抑制 $ReO_4^-$ 的萃取。

## 2.4 质谱表征

图4(a)和(b)分别为 $[C_8mim][PF_6]$ 萃取 $ReO_4^-$ 后离子液体相的ESI-MS阳离子和阴离子谱图。在 $[C_8mim][PF_6]$ 体系中,离子液体以多聚体形式存在。阳离子谱中,质荷比( $m/z$ )为1555.8和535.3处分别对应 $[5C_8mim^++4PF_6^-]^+$ 和 $[2C_8mim^++PF_6^-]^+$ 的峰;阴离子谱中, $m/z$ 为1165.4和825.2处分别对应 $[3C_8mim^++4PF_6^-]$ 和 $[2C_8mim^++3PF_6^-]$ 的峰。质谱中可以检测到离子液体相中 $ReO_4^-$ 参与形成的碎片峰 $[3C_8mim^++3PF_6^-+ReO_4^-]$ 和 $[3C_8mim^++3PF_6^-+ReO_4^-]$ , $m/z$ 分别为1271.3和931.2,进一步证实 $ReO_4^-$ 被萃取进入离子液体相。各峰的归属如表2所示。

## 2.5 萃取机理

根据上述实验结果,可以推测萃取经历了如下过程(以萃取效率最高的 $[C_nmim][PF_6]$ 类离子液体萃

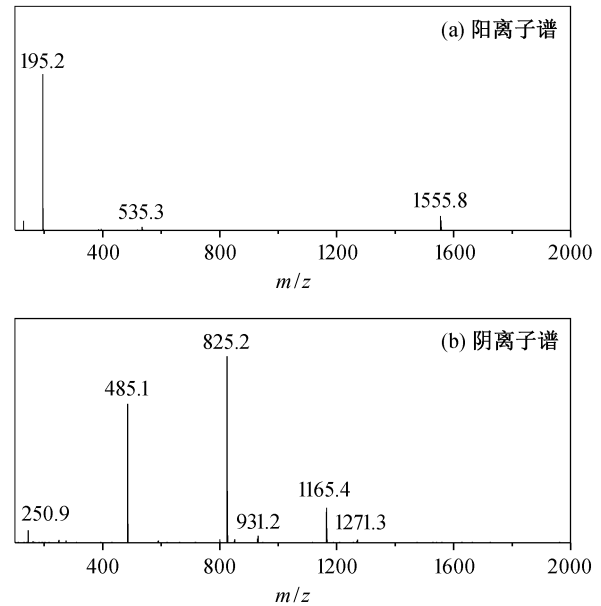


图4  $[C_8mim][PF_6]$ 萃取0.1 mol/L  $ReO_4^-$ 后离子液体相的ESI-MS谱

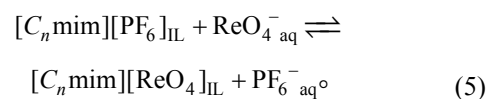
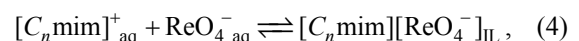
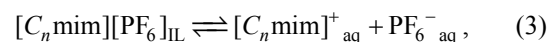
Fig. 4 ESI-MS spectra of IL phase after extracting 0.1 mol/L  $ReO_4^-$  by  $[C_8mim][PF_6]$

表2  $[C_8mim][PF_6]$ 萃取0.1 mol/L  $ReO_4^-$ 后离子液体相ESI-MS谱图中各峰的归属

Table 2 Peak positions associated in the ESI-MS spectra of IL phase after extracting 0.1 mol/L  $ReO_4^-$  with  $[C_8mim][PF_6]$

模式	峰的归属	$m/z$
阴离子谱	$[3C_8mim^++3PF_6^-+ReO_4^-]$	1271.3
	$[3C_8mim^++4PF_6^-]$	1165.4
	$[2C_8mim^++2PF_6^-+ReO_4^-]$	931.2
	$[2C_8mim^++3PF_6^-]$	825.2
	$[C_8mim^++2PF_6^-]$	485.1
	$ReO_4^-$	250.9
阳离子谱	$[5C_8mim^++4PF_6^-]^+$	1555.8
	$[2C_8mim^++PF_6^-]^+$	535.3
	$C_8mim^+$	195.2

取 $ReO_4^-$ 为例):

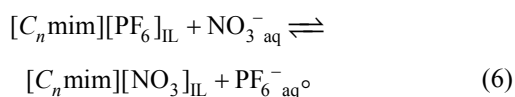


离子液体在水相中存在溶解解离平衡(式(3)),

进入水相的  $[C_n\text{mim}]^+$  与  $\text{ReO}_4^-$  结合形成  $[C_n\text{mim}][\text{ReO}_4]$ , 后者在水相和离子液体相中存在溶解平衡(式(4)), 从而实现萃取。将两式合并, 可以得出总的萃取方程式(式(5)), 即反应通过阴离子交换机理进行,  $\text{ReO}_4^-$  与  $\text{PF}_6^-$  交换进入离子液体相。

高铼酸盐在水中的溶解度与阳离子基团尺寸有关, 阳离子基团尺寸越大, 形成的高铼酸盐溶解度越低<sup>[8]</sup>。与短碳链离子液体相比, 长碳链离子液体极性相对较小; 当离子液体阴离子结构相同时, 随着阳离子侧链增长,  $[C_n\text{mim}][\text{ReO}_4]$  极性减弱, 能够更好地稳定在极性相对较小的溶剂中。因此, 随着阳离子侧链增长,  $[C_n\text{mim}][\text{ReO}_4]$  在水中溶解度降低, 而在对应离子液体中的溶解度增大, 使得长碳链离子液体的萃取效率更高(图 1)。通常认为,  $\text{PF}_6^-$  类离子液体比  $\text{NTf}_2^-$  类亲水性更强, 有利于离子交换反应进行<sup>[23]</sup>。所以, 咪唑类离子液体中, 当阳离子结构相同时,  $\text{PF}_6^-$  类离子液体对  $\text{ReO}_4^-$  和  $\text{TcO}_4^-$  的萃取效率明显高于  $\text{NTf}_2^-$  类离子液体(图 1)。

当水相中加入一定量的  $[C_n\text{mim}]^+$  时,  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  在水中的溶解解离平衡(式(3))逆向移动, 减少了水相中  $\text{PF}_6^-$  浓度, 进而促进萃取平衡(式(5))正向移动。水相中  $\text{PF}_6^-$  浓度增大则会抑制萃取平衡(式(5))进行, 降低  $\text{ReO}_4^-$  的萃取效率。因此, 水相中加入离子液体, 阳离子和阴离子可以分别促进和抑制萃取反应进行(图 3)。  $\text{NO}_3^-$  可以通过阴离子交换反应进入离子液体相(式(6)), 与  $\text{ReO}_4^-$  的萃取平衡(式(5))间存在竞争作用, 水相  $\text{HNO}_3$  和  $\text{LiNO}_3$  浓度增大会抑制  $\text{ReO}_4^-$  和  $\text{TcO}_4^-$  萃取(图 2)。



## 2.6 萃取选择性

萃取选择性是萃取中至关重要的问题之一, 萃取体系的选择性好坏决定其能否实际应用<sup>[15]</sup>。乏燃料后处理废液中含有多种裂变元素, 在萃取时相互干扰, 所以有必要研究萃取的选择性。图 5 是  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  和  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  分别萃取模拟废液的结果。所用模拟废液含有 U, Re, Sr, Cs, Zr, Cr, Ru, Ni, Nd 等 9 种元素。其中, Re 作为 Tc 的替代元素, Nd 模拟三价镧系元素, Sr 和 Cs 是两种重要的高释热裂变元素。  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  体系中, Sr, Cs, Zr, Cr, Ru, Ni, Nd 等元素均不被萃取, 只有 Re 和 U 两种

元素被萃取。  $\text{ReO}_4^-$  的萃取效率随着硝酸浓度的增加而降低;  $\text{UO}_2^{2+}$  在硝酸浓度低于 1.5 mol/L 时不被萃取, 高于此酸度,  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取效率则随着硝酸浓度的增加而增大; 在所选酸度范围内,  $\text{ReO}_4^-$  的萃取效率均高于  $\text{UO}_2^{2+}$ 。  $\text{ReO}_4^-$  的萃取效率降低主要由  $\text{NO}_3^-$  的竞争作用所致;  $\text{UO}_2^{2+}$  能够在高酸度下萃取进入离子液体相, 可能是在离子液体中形成了  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{NO}_3^-$  的复合物<sup>[24]</sup>。

在  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  体系中, 只有 Re 和 Cs 两种元素被萃取。  $\text{ReO}_4^-$  的萃取效率随着硝酸浓度的增加而降低,  $\text{Cs}^+$  的萃取效率随着硝酸浓度的增加而增大。  $\text{Cs}^+$  通过阳离子交换反应进入离子液体相(式(7))<sup>[20]</sup>; 高酸度时交换进入水相的  $[\text{C}_8\text{mim}]^+$  与  $\text{NO}_3^-$

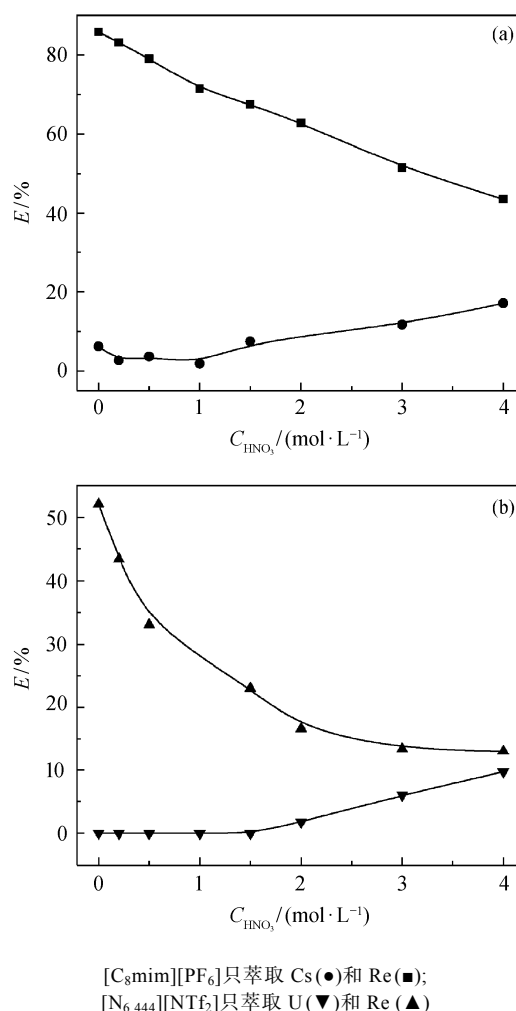
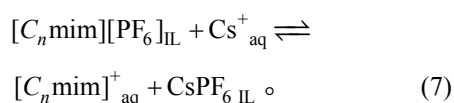


图 5  $\text{HNO}_3$  对  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  (a) 和  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  (b) 分别萃取模拟废液中各元素的影响  
 Fig. 5 Effects of  $\text{HNO}_3$  on the extraction of different elements in SLW by  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  (a) and  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  (b), respectively

结合进入离子液体相(式(6)), 促进萃取平衡(式(7))正向进行, 提高了  $\text{Cs}^+$  的萃取效率。



因此, 在乏燃料后处理中, 可以采用  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  或  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  为萃取相在低酸度条件下选择性萃取 Tc。

## 2.7 反萃研究

完整的萃取过程应该同时包含萃取和反萃两部分, 如何从离子液体中有效地反萃金属离子是不可回避的关键问题。从上述实验中发现, 水相加入离子液体阴离子可以抑制萃取反应进行。利用这一结果, 可以加入相应的离子液体阴离子来对离子液体中的  $\text{ReO}_4^-$  进行反萃。如图 6 所示, 0.1 mol/L  $\text{LiNTf}_2$  对萃取  $\text{ReO}_4^-$  后的  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  相反萃一次后, 反萃效率可达到 92%; 以 0.1 mol/L  $\text{KPF}_6$  对萃取  $\text{ReO}_4^-$  后的  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  相反萃, 一次反萃的反萃效率为 40%, 反萃 5 次后总反萃效率可达到 99% 以上。

## 3 结论

咪唑类和季铵盐类疏水性离子液体可以实现

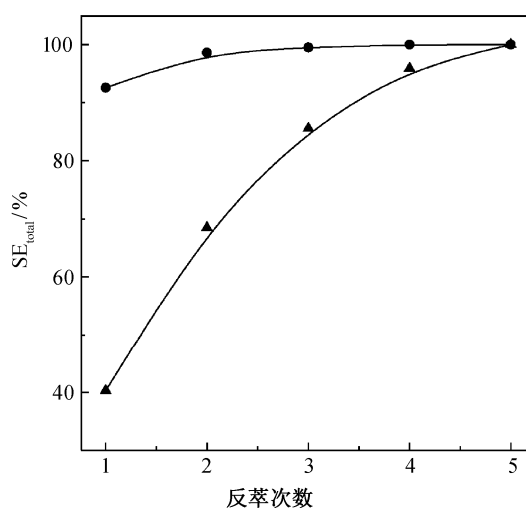


图 6 反萃次数对  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  (●) 和  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  (▲) 中  $\text{ReO}_4^-$  总反萃效率 ( $\text{SE}_{\text{total}}$ ) 的影响, 反萃剂分别为  $\text{LiNTf}_2$  和  $\text{KPF}_6$  水溶液

Fig. 6 Dependence of the total stripping efficiency of  $\text{ReO}_4^-$  in  $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  (●) and  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  (▲) on the number of stripping (the stripping agents were  $\text{LiNTf}_2$  and  $\text{KPF}_6$  aqueous solutions, respectively)

对  $\text{ReO}_4^-$  和  $\text{TcO}_4^-$  的高效萃取, 反应按照阴离子交换机理进行。离子液体阳离子侧链增长, 萃取效率增大;  $\text{PF}_6^-$  类离子液体对  $\text{ReO}_4^-$  和  $\text{TcO}_4^-$  的萃取效率明显高于  $\text{NTf}_2^-$  类离子液体。水相硝酸浓度增大会抑制萃取反应进行。增大水相离子液体的阳离子或阴离子浓度, 可以分别促进或抑制萃取反应进行。 $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  和  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  体系可分别使用  $\text{LiNTf}_2$  和  $\text{KPF}_6$  水溶液进行有效的反萃。 $[\text{N}_{6,444}][\text{NTf}_2]$  和  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  在低酸度下能够从模拟废液中选择性萃取  $\text{ReO}_4^-$ , 因此在乏燃料后处理中, 可以采用离子液体为萃取相在低酸度条件下选择性萃取 Tc, 这为将来流程的设计提供了一个很好的依据。

## 参考文献

- [1] Katayev E A, Kolesnikov G V, Sessler J L. Molecular recognition of pertechnetate and perrhenate. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(6): 1572–1586
- [2] Schurhammer R, Wipff G. Liquid-liquid extraction of pertechnetate (Tc-VII) by tri-n-butyl phosphate: where is the proton? A molecular dynamics investigation. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(10): 2338–2348
- [3] 冯孝贵, 梁俊福, 宋崇立, 等. 硝酸体系中三烷基氧膦萃取 Tc(VII) 的研究. *核化学与放射化学*, 1998, 20(2): 33–39
- [4] Jalhoom M G. Extraction of technetium by crown ethers and cryptands. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*, 1986, 104(3): 131–140
- [5] Kuzina A F, German K E, Spitsyn V I. Obtaining metal rhenium by thermal-decomposition of tetraalkylammonium perrhenate. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 1987, 297(2): 380–381
- [6] Kopunec R, Abudeab F N, Skraskova S. Extraction of pertechnetate with tetraphenylphosphonium in the presence of various acids, salts and hydroxides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 230(1/2): 51–60
- [7] Omori T, Muraoka Y, Sugauma H. Solvent-extraction mechanism of pertechnetate with tetraphenylarsonium chloride. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1994, 178(2): 237–243
- [8] Mausolf E, Droessler J, Poineau F, et al. Tetraphenylpyridinium pertechnetate: a promising salt for the immobilization of technetium. *Radiochimica Acta*, 2012, 100(5): 325–328

- [9] Ali M C, Suzuki T, Tachibana Y, et al. Selective extraction of perrhenate anion in nitric acid solution using 2,2'-(imino)bis(N,N'-dioctylacetamide) as an extractant. *Separation and Purification Technology*, 2012, 92: 77–82
- [10] Saeki M, Sasaki Y, Nakai A, et al. Structural study on 2,2'-(methylimino)bis(N,N'-dioctylacetamide) complex with  $\text{Re(VII)O}_4^-$  and  $\text{Tc(VII)O}_4^-$  by  $^1\text{H}$  NMR, EXAFS, and IR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(10): 5814–5821
- [11] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35(5): 1168–1178
- [12] Dietz M L, Dzielawa J A. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the “greenness” of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. *Chemical Communications*, 2001, 20: 2124–2125
- [13] Jensen M P, Dzielawa J A, Rickert P, et al. EXAFS investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(36): 10664–10665
- [14] Jensen M P, Neufeind J, Beitz J V, et al. Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: the role of anion exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(50): 15466–15473
- [15] 刘海望, 杨涛, 陈庆德, 等. 离子液体体系的萃取行为及其在乏燃料后处理中的应用前景. *核化学与放射化学*, 2015, 37(5): 286–309
- [16] Fu J, Chen Q D, Sun T X, et al. Extraction of  $\text{Th(IV)}$  from aqueous solution by room-temperature ionic liquids and coupled with supercritical carbon dioxide stripping. *Separation and Purification Technology*, 2013, 119: 66–71
- [17] Fu J, Chen Q D, Shen X H. Stripping of uranium from an ionic liquid medium by TOPO-modified supercritical carbon dioxide. *Science China Chemistry*, 2014, 58(3): 545–550
- [18] Xu C, Yuan L Y, Shen X H, et al. Efficient removal of caesium ions from aqueous solution using a calix crown ether in ionic liquids: mechanism and radiation effect. *Dalton Transactions*, 2010, 39(16): 3897–3902
- [19] 刘海望, 沈兴海, 陈庆德. 三丁基氧化磷-离子液体体系萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的机理和选择性. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 843–851
- [20] Chun S, Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(15): 3737–3741
- [21] Zuo Y, Liu Y, Chen J, et al. The separation of Cerium(IV) from nitric acid solutions containing Thorium(IV) and Lanthanides(III) using pure  $\text{C}_8\text{mimPF}_6$  as extracting phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7): 2349–2355
- [22] Stepinski D C, Vandegrift G F, Shkrob I A, et al. Extraction of tetra-oxo anions into a hydrophobic, ionic liquid-based solvent without concomitant ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(12): 5863–5868
- [23] Yang J, Kubota F, Baba Y. Separation of precious metals by using undiluted ionic liquids. *Solvent Extraction Research and Development*, 2014, 21(1): 89–94
- [24] Pathak P N, Prabhu D R, Kumari N, et al. Studies on the extraction of actinides using a solvent containing D2EHiBA in room temperature ionic liquids: Unusual extraction of the tetravalent ions. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(3): 373–379