

文章编号: 1007-2861(2003)03-0263-03

# N-癸酰吗啡啉(DM PHL)与磷酸三丁酯(TBP)在不同稀释剂中协同萃取铀(VI)的研究\*

陈蔚燕<sup>1</sup>, 包伯荣<sup>1,2</sup>, 曹卫国<sup>1,2</sup>, 杨兴存<sup>2</sup>

(1. 上海大学 理学院, 上海 200436; 2. 中科院上海原子核研究所, 上海 201800)

**摘要:** 研究了在不同稀释剂中 N-癸酰吗啡啉(DM PHL)与磷酸三丁酯(TBP)协同萃取铀(VI)的性能。在不同稀释剂中考察了硝酸浓度、萃取剂浓度、盐析剂效应及温度对萃取平衡的影响。此协萃体系对铀(VI)的萃取性能在不同稀释剂中由弱到强的顺序为: 氯仿、四氯化碳、环己烷、煤油、苯, 并且求出了萃取反应的各个热力学函数变化值。

**关键词:** DM PHL (N-癸酰吗啡啉); 协同萃取; 铀(VI); 稀释剂

**中图分类号:** O 614.62; O 658.2 **文献标识码:** A

## Influence of Diluent on Extraction Behavior of Uranium (VI) from Nitric Acid Solutions with DM PHL and TBP

CHEN Wei-yan<sup>1</sup>, BAO Bo-rong<sup>1,2</sup>, CAO Wei-guo<sup>1,2</sup>, YANG Xing-cun<sup>2</sup>

(1. School of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200436, China;

2. Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Extraction of uranium (VI) from nitric acid solutions with DM PHL/TBP in a series of diluents is studied. Dependence of the extraction distribution ratios on the concentrations of aqueous nitric acid, extractant, salting-out agent and temperature is investigated. The results of the experiment show that the extracting capacity of DM PHL/TBP in different diluents in the following order: chloroform, CCl<sub>4</sub>, kerosene, hexane, and benzene. The interaction between the extractants or extracted complexes and diluents is discussed.

**Key words:** N-decanoylmorpholine; TBP; uranium (VI); synergistic extraction; diluent

DM PHL<sup>[1]</sup>或者 TBP 单独萃取铀(VI)的研究都已经见报, 这两者中任何一个对铀(VI)都有一定的萃取能力, 我们也对 DM PHL/TBP 体系对铀(VI)的协萃进行了研究, 发现此协萃体系对铀(VI)有一定的协萃效应。在研究萃取分离技术上稀释剂也是影响萃取剂萃取性能的因素之一, 稀释剂体系以及有关的稀释剂效应对于化学平衡、反应速率和溶质

光谱性质都产生影响<sup>[2,3]</sup>。研究稀释剂对萃取平衡的影响不仅有助于实践中选择萃取体系, 而且还可以丰富和发展萃取化学基础理论。本文通过研究稀释剂对 DM PHL/TBP 协同萃取体系从硝酸介质中萃取铀(VI)的影响, 发现此协萃体系萃取铀(VI)时以芳香烃为稀释剂时比较好, 并进一步深化了对该萃取体系萃取性能的认识。

\* 收稿日期: 2002-11-26 作者简介: 陈蔚燕(1978~), 女, 山东烟台人, 硕士生, 主要从事溶剂萃取化学与稀土的萃取分离方面的研究

## 1 实 验

### 1.1 试剂和仪器

#### 1.1.1 试剂

DM PHL, 本实验室自己合成, 经过 IR, <sup>1</sup>HNM R 等手段检验, 未发现明显的杂质吸收峰, 表明纯度较高, 可以用于铀(VI)的萃取试验

TBP、硝酸铀酰、苯、环己烷、氯仿、四氯化碳、偶氮胂(III)、2,4-二硝基苯酚、氢氧化钠、硝酸、乙醇、盐酸等, 以上试剂均为分析纯。煤油, 用前重蒸, 收取 180~220 馏分使用

#### 1.1.2 仪器

DJZ-2 型康氏恒温振荡器, 7230 型紫外光栅分光光度计, PHS-2C 型精密酸度计, DDS-11A 型电导率仪, 电热恒温真空干燥箱, 离心分离器, 半自动电光分析天平

### 1.2 实验方法<sup>[4]</sup>

铀(VI)的萃取在带磨口的离心试管中进行, 有机相和水相的体积比为 1, 在康氏恒温振荡器上振荡 30 min, 离心分离之后用偶氮胂(III)法测定水相铀(VI)的浓度, 有机相铀(VI)的浓度用差减法求得, 并计算分配比  $D$ , 实验温度均在  $293 \pm 1$  K (考察温度效应的影响除外)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

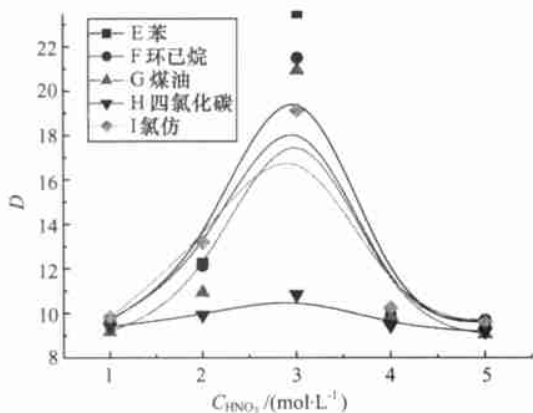


图1 不同稀释剂中水相硝酸浓度对 DM PHL/TBP 体系萃取铀(VI)的分配比  $D$  的影响

Fig. 1 Dependence of the distribution ratio  $D$  of U(VI) on  $\text{HNO}_3$  concentration by DM PHL/TBP in various diluents

在不同稀释剂中 DM PHL/TBP 体系萃取铀

(VI)的分配比随硝酸浓度的变化如图1所示。对于所用到的5种稀释剂, 随着硝酸浓度的增加, 萃取分配比都是先增加后减少, 具有相同的趋势。但是在相同的酸度下它们的萃取分配比是不同的, 并且达到最高萃取率时硝酸浓度也是有差异的, 这些都是稀释剂的性质决定的。另外, 萃取分配比先上升后下降, 表明在任何稀释剂中 DM PHL/TBP 都能萃取硝酸, 从而造成自由萃取剂浓度的下降。在不同的稀释剂中此协萃体系对铀(VI)萃取的最佳酸度并不是相同的, 表明稀释剂对 DM PHL/TBP 体系有不同程度的影响。

### 2.2 DM PHL 浓度对萃取分配比的影响

固定硝酸浓度, TBP 的浓度, 水相铀(VI)离子浓度, 考察 DM PHL 浓度变化对铀(VI)分配比  $D$  的影响, 结果如图2所示

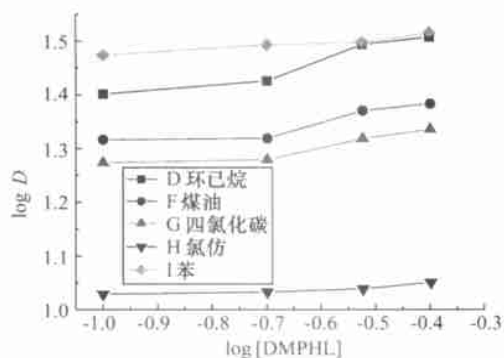


图2 不同稀释剂中萃取剂 DM PHL 浓度对萃取铀(VI)的分配比  $D$  的影响

Fig. 2 Dependence of the distribution ratio  $D$  of U(VI) on DM PHL concentration in various diluents

在不同稀释剂中以  $\log [\text{DM PHL}]$  对  $\log D$  作图, 得到一组近视接近的直线, 直线斜率均近视等于 1, 因此可以初步认为此协萃体系在对铀进行萃取时结合了 1 个 DM PHL。从上图可以看出, 不同稀释剂中 DM PHL/TBP 萃取铀(VI)的效率按照以下的顺序递增: 氯仿、四氯化碳、煤油、环己烷、苯, 即卤代烃 < 脂肪烃 < 芳香烃

### 2.3 温度对萃取分配比的影响

固定水相铀离子浓度, 混合萃取剂 (DM PHL/TBP) 的浓度, 在不同稀释剂体系中温度对萃取分配比的影响如图3所示

由图4可以看出, 在所有的稀释剂中, 分配比随着温度的增加而减少, 表明在所有的稀释剂中 DM PHL/TBP 萃取铀的反应均为放热反应, 即低温

有利于萃取反应的进行. 根据 Van'tHoff 方程:

$$a \lg D / a \lg (1/T) = - \Delta H^0 / 2.303R.$$

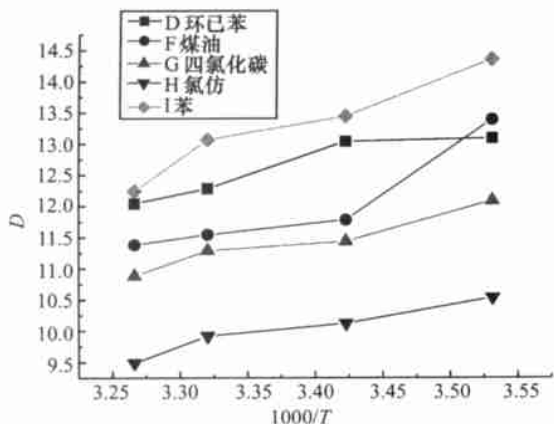


图 3 不同稀释剂中温度对萃取铀 (VI) 的分配比 D 的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the distribution ratio D of U (VI) by DM PHL /TBP in various diluents

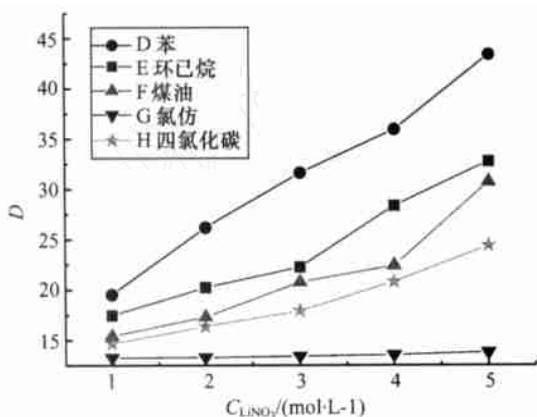


图 4 不同稀释剂中盐析剂浓度对萃取铀 (VI) 的分配比 D 的影响

Fig. 4 Effect of lithium nitrate concentration on the distribution ratio D of U (VI) by DM PHL /TBP in various diluents

由图 4 直线的斜率我们可以计算出不同稀释剂体系中, 萃取反应的焓变  $-\Delta H^0$ . 结果列于表 1.

从表 1 可见不同稀释剂对萃取反应的效率与热力学函数没有一定的相关性. 这说明萃取体系实际上是一个多重平衡, 因此,  $-\Delta H^0$  仅是一个含义复杂的热力学函数

表 1 不同稀释剂中 DM PHL /TBP 体系萃取铀 (VI) 的反应热力学函数

Tab 1 Change in extraction thermodynamic functions of U (VI) with DM PHL /TBP in various diluents

稀释剂	苯	氯仿	四氯化碳	环己烷	240# 加氢煤油
$\Delta H^0 /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	- 23.45	- 23.16	34.61	35.76	- 27.78

## 2.4 水相盐析剂浓度对萃取分配比的影响

盐效应在金属溶剂萃取过程中具有重要的实际意义<sup>[5]</sup>, 加盐到溶液中能够改变其中非电解质的挥发性, 并且能够改变电解质与非电解质在水中的溶解度, 本实验考察了以  $\text{LiNO}_3$  为盐析剂时, 在不同稀释剂中 DM PHL /TBP 协萃体系从硝酸介质中萃取铀 (VI) 的性能, 结果如图 4 所示

由图 4 可以看出, 随着水相  $\text{LiNO}_3$  浓度的增加, 铀 (VI) 的分配比迅速增加, 这是盐析效应的结果, 由于盐析剂中阳离子 ( $\text{Li}^+$ ) 在水溶液中发生强烈的水合作用, 吸引了一部分水分子, 使得水溶液中自由水分子的数量减少, 因而被萃物在水中的浓度相应增加, 有利于萃取<sup>[6]</sup>. 此外, 盐析剂有降低水相介电常数或抑制水相中金属离子增加的作用, 萃取平衡将向右移动, 也使得萃取分配比增加

## 参考文献:

- [1] 杨兴存. 新型酰胺萃取剂的合成与萃取铀 (VI) 的机理研究 [D]. 中国科学院上海原子核研究所博士论文, 2002. 110- 124.
- [2] 赖卡特 C. 有机化学中的溶剂效应 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 113.
- [3] 高自立, 贾永芬, 孙思修, 等. 伯胺 N 923 在不同稀释剂中萃取盐酸的平衡 [J]. 高等学校化学学报, 1994, (10): 1439- 1442.
- [4] 董灵英. 铀的分析化学 [M]. 北京: 原子能出版社, 1991. 65.
- [5] 李以桂. 金属溶剂萃取热力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1988. 285.
- [6] 蔡水洪, 王大为, 周建中, 等. 萃取过程中的盐析效应 [J]. 华东化工学院学报, 1992, 18(2): 139- 147.