

文章编号 : 0253-9950(2003)02-0118-04

稀释剂对 N-癸酰基吗啡啉萃取 U() 的影响

包伯荣^{1,2}, 曹卫国^{1,2}, 陈蔚燕², 杨兴存¹

1. 中国科学院 上海原子核研究所, 上海 201800;
2. 上海大学 理学院 化学系, 上海 200436

摘要: 研究了在不同稀释剂中 N-癸酰基吗啡啉(DMPHL)从硝酸介质中对铀(U)的萃取。讨论了在不同稀释剂中硝酸浓度、萃取剂浓度及温度对 D(U)的影响。实验结果表明,在不同稀释剂中,N-癸酰基吗啡啉对 U 的萃取能力为:苯 > 环己烷 > 煤油 > 四氯化碳 > 氯仿。

关键词: 萃取; N-癸酰基吗啡啉(DMPHL); U(); 稀释剂

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

在核燃料后处理及高放废液处置中,酰胺类萃取剂有很大的应用前景。本实验室在过去十多年中已合成了不少结构各异的酰胺类萃取剂^[1~5],并研究了它们萃取铀,钍等锕系元素的行为。文献[6]报道了带杂氧原子的 N-癸酰基吗啡啉(DMPHL)对硝酸及 U 的萃取。本文进一步研究不同稀释剂对 DMPHL 萃取 U 的影响,以期进一步了解稀释剂在萃取过程中的作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 N-癸酰基吗啡啉(DMPHL),本实验室合成,纯度经红外光谱及核磁法检测合格,其

结构为 CCCCCCCCCCCC(=O)N1CCOCC1; 苯,分析纯,江苏昆山市花桥化工厂产品;氯仿,分析纯,山东省化工研究院产品;四氯化碳,分析纯,济南化工厂产品;环己烷,分析纯,济宁化学工业研究院产品;241号加氢煤油,锦州炼油厂产品,用前蒸馏,收取 180~220 馏分;硝酸铀酰(化学纯,纯度大于 99%)、硝酸(分析纯),均为中国医药集团上海试剂公司产品。

1.1.2 仪器 81-2 型恒温磁力搅拌器,上海可乐仪器厂产品;电子天平,感量为 0.1 mg,西德 Sartorius 公司产品;电热恒温真空干燥箱,上海医

疗器械七厂产品;康氏恒温振荡器,江苏盐城市龙岗医疗器械厂产品;752 型分光光度计,上海第三分析仪器厂产品。

1.2 实验方法

分别取等体积含 N-癸酰基吗啡啉的不同稀释剂溶液和 U 硝酸水溶液于振荡管中,恒温振荡 30 min,然后高速离心分相 5 min,水相中的 U 浓度用偶氮胂()法^[5]分析,有机相中 U 浓度用差减法求得,计算分配比 D。除了温度效应外,萃取反应均在室温(298 ± 1) K 下进行。

2 结果和讨论

2.1 不同稀释剂中水相硝酸浓度对分配比的影响

在实验温度为(298 ± 1) K、萃取剂 DMPHL 初始浓度为 0.3 mol/L、U 初始浓度为 0.5 mmol/L 时,改变水相硝酸的初始浓度,研究在不同的稀释剂中,U 的分配比随硝酸浓度的变化情况,结果示于图 1。由图 1 看出,D(U)随硝酸浓度的增加先增加后减少,这表明在所有稀释剂中,DMPHL 都能竞争萃取硝酸,NO₃⁻ 先起盐析作用,使 D(U)增大,当 HNO₃ 浓度为 5~6 mol/L 时,分配比出现最大值;随着 HNO₃ 浓度进一步增大,DMPHL 萃取的 HNO₃ 增多,自由萃取剂浓度降低,最终使 D(U)减小。另外,图 1 也表明稀释剂不同时,D(U)值也不

收稿日期:2002-10-08; 修订日期:2003-01-07

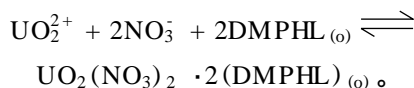
作者简介:包伯荣(1936—),男,江苏常州人,教授,博士生导师,主要从事核化学与放射化学方面的研究。

同。相同条件下,在不同稀释剂中 DMPHL 对 U() 的萃取能力为:苯 > 煤油 > 环己烷 > 四氯化碳 > 氯仿。这个变化规律很难用单一溶剂参数(如介电常数、极性参数、溶解度参数等)来说明。一般说,极性大的溶剂不利于萃取,芳香烃的溶剂有利于萃取,直链烷烃则居中。

2.2 不同稀释剂中萃取剂浓度对分配比的影响

在实验温度定为(298 ±1) K、初始硝酸浓度为 3.0 mol/L(为了实验方便,选择硝酸浓度为 3.0 mol/L)、U() 初始浓度为 0.5 mmol/L 的实验条件下,改变萃取剂的浓度,考察在不同稀释剂中,萃取剂浓度变化对 D(U()) 的影响。lg D(U()) ~ lg c(DMPHL) 的变化关系示于图 2。由图 2 可以看出,稀释剂为氯仿、四氯化碳、环己烷、煤油、苯时,lg D 对 lg c(DMPHL) 作图均得一直线,直线斜率近于 2。这表明,在这 5 种稀释剂

中,DMPHL 与硝酸铀酰形成同一种萃合物即 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(DMPHL)$ 。因此,DMPHL 萃取铀的反应可以表示为:



萃取反应的平衡常数为:

$$K_{ex} = \frac{c(UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(DMPHL)_{(o)})}{c(UO_2^{2+}) \cdot c^2(NO_3^-) \cdot c^2(DMPHL)_{(o)}}$$

萃取反应的分配比为:

$$D = \frac{c(UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(DMPHL)_{(o)})}{c(UO_2^{2+})}$$

从而得出:

$$\lg D = \lg K_{ex} + 2\lg c(NO_3^-) + 2\lg c(DMPHL)$$

由于水相中 U() 浓度很低,而且水相中游离萃取剂浓度可以忽略,因此上式中 $c(NO_3^-)$ 与 $c(DMPHL)$ 均可用其初始浓度代替。按图 2 的实验结果求得 D 及 K_{ex} 值,并列入表 1。

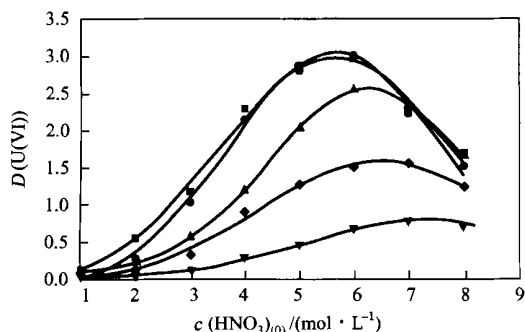


图 1 水相硝酸初始浓度对 D(U()) 的影响

Fig. 1 Effect of aqueous nitric acid concentration on D(U())

— 苯(Benzene), — 煤油(Kerosene),
— 环己烷(Cyclohexane), ▼ — 氯仿(Chloroform),
— 四氯化碳(Carbon tetrachloride)

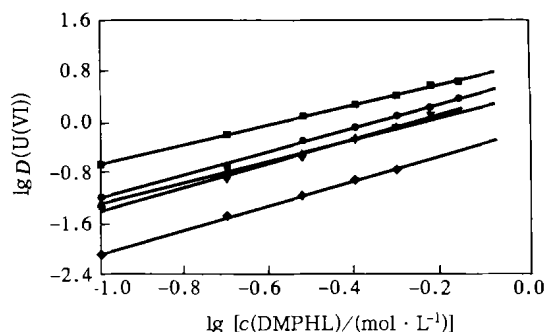


图 2 萃取剂浓度对 D(U()) 的影响

Fig. 2 Effect of extractant concentration on D(U())

— 苯(Benzene), — 环己烷(Cyclohexane),
— 5%正辛醇-煤油(5%Octanol-kerosene),
▼ — 四氯化碳(Carbon tetrachloride),
— 氯仿(Chloroform)

表 1 不同稀释剂中 DMPHL 萃取 U() 的平衡常数及分配比

Table 1 Equilibrium constant and distribution ratio of U() with DMPHL in various diluents

稀释剂 (Diluent)	lg D	K_{ex}	稀释剂 (Diluent)	lg D	K_{ex}
苯 (Benzene)	0.12	1.18	环己烷 (Cyclohexane)	- 0.27	0.67
氯仿 (Chloroform)	- 1.14	0.11	煤油 (Kerosene)	- 0.54	0.45
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	- 0.49	0.38			

注(Notes): T = 298 K, c(DMPHL) = 0.3 mol/L, c(NO₃⁻) = 3.0 mol/L, c(U()) = 0.5 mmol/L

由图 2 及表 1 可见,不同稀释剂中,DMPHL 萃取 $U(\text{VI})$ 的能力为:苯 > 环己烷 > 煤油 > 四氯化碳 > 氯仿,即芳香烃 > 脂肪烃 > 卤代烃。这个顺序与一般单酰胺萃取体系相一致,但不同于双官能团的双酰胺体系。在双酰胺萃取体系中脂肪烃作稀释剂好于芳香烃。可见,仅仅考虑稀释剂的极性或其它某相关物理参数还难以说明问题的本质。在氯仿中 $U(\text{VI})$ 的萃取效率低,可能是由于 DMPHL 与氯仿分子间形成氢键所致。

2.3 不同稀释剂中温度对分配比的影响

在萃取剂初始浓度为 0.3 mol/L、硝酸浓度为 3.0 mol/L、 $U(\text{VI})$ 浓度为 0.5 mmol/L 等实验条件下,考察在不同的稀释剂中, $D(U(\text{VI}))$ 随温度 T 的变化情况。 $\lg D \sim 1/T$ 的变化曲线示于图 3。由图 3 可知,在所有的稀释剂中,分配比均随着温度的增加而减少。根据 Van 't Hoff 方程:

$$\frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R}$$

由图 3 直线的斜率可以计算出不同稀释剂体系中萃取反应的焓变 ΔH° 。再根据热力学方程式 $G^\circ = -RT \ln K_{ex}$ 及 $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$, 分别求出自由能变化 G° 和熵变 S° 。结果列入表 2。

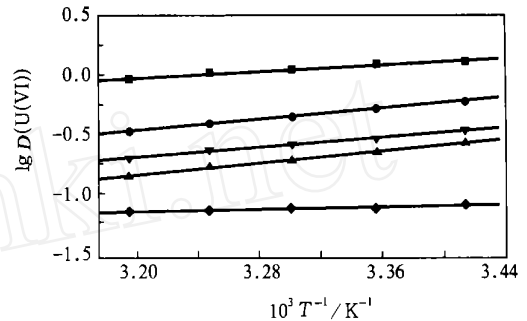


图 3 温度对 $D(U(\text{VI}))$ 的影响

Fig. 3 Effect of temperature on $D(U(\text{VI}))$

—苯(Benzene), —环己烷(Cyclohexane),
▼—5%正辛醇-煤油(5%Octanol-kerosene),
—四氯化碳(Carbon tetrachloride),
—氯仿(Chloroform)

表 2 不同稀释剂中 DMPHL 萃取 $U(\text{VI})$ 的反应热力学函数

Table 2 Extraction thermodynamic functions of $U(\text{VI})$ with DMPHL in different diluents kJ/mol

稀释剂 (Diluent)	H°	S°	G°	稀释剂 (Diluent)	H°	S°	G°
苯 (Benzene)	-17.12	-56.07	-0.41	环己烷 (Cyclohexane)	-27.80	-89.97	0.99
氯仿 (Chloroform)	-8.39	-9.80	5.47	煤油 (Kerosene)	-29.41	-92.05	1.98
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	-23.92	-72.21	2.40				

注(Notes): $T = 298 \text{ K}$, $c(\text{DMPHL}) = 0.3 \text{ mol/L}$, $c(\text{NO}_3^-) = 3.0 \text{ mol/L}$, $c(U(\text{VI})) = 0.5 \text{ mmol/L}$

从表 2 可见,不同稀释剂中热力学函数的变化与萃取反应的效率有一定的相关性,但还不是一一对应的关系。这说明萃取体系是一个多重平衡体系, G° , S° 和 H° 是含义复杂的热力学函数。

3 结论

不同稀释剂中 N-癸酰基吗啡啉(DMPHL) 萃取 $U(\text{VI})$ 的能力为:苯 > 环己烷 > 煤油 > 四氯化碳 > 氯仿。从实用角度出发,环己烷和煤油是合适的稀释剂。不同稀释剂中 DMPHL 萃取 $U(\text{VI})$

的机理不变,萃合物组成为 $UO_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{DMPHL})$ 。

参考文献:

- [1] 王友绍. 钍-铀燃料后处理中新萃取剂体系的物理化学研究[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,1997.
- [2] 孙国新. 酰胺萃取铀(IV)-钍(IV)体系的物理化学[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,1998.
- [3] 韩景田. N-酰化吡咯烷萃取铀(IV)的物理化学研究[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,2000.
- [4] 邵华. 胺及酰胺萃取体系的物理化学研究[D].

- 上海:中国科学院上海原子核研究所,2001.
- [5] 杨兴存. 新型酰胺萃取剂的合成与萃取铀() 的机理研究[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,2002.
- [6] 杨兴存,包伯荣,曹卫国. 新萃取剂 N-癸酰基吗啡啉萃取硝酸和铀() 的热力学研究[J]. 核技术,2002, 25(8):615.

EXTRACTION OF U() FROM NITRIC ACID SOLUTIONS WITH N-DECANYL ACYLMOPHOLINE (DMPHL) IN DIFFERENT DILUENTS

BAO Bo-rong^{1,2}, CAO Wei-guo^{1,2}, CHEN Wei-yan², YANG Xing-cun¹

1. Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai 201800, China;

2. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China

Abstract: The extraction of U() from nitric acid solutions with decanyl acylmopholine (DMPHL) in different diluents has been studied. The effect of aqueous nitric acid concentration, extractant concentration and temperature on distribution ratio has been investigated. The experimental results show that the extraction efficiency of DMPHL for U() increases in the order of chloroform, carbon tetrachloride, kerosene, cyclohexane and benzene. The mechanism of extraction reaction might be the same in different diluents. The maximum nitric acid concentration for highest $D(U())$ is 5 ~ 6 mol/L and the composition of extracted complex is $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(DMPHL)$.

Key words: extraction; uranium; diluent; N-decanyl acylmopholine (DMPHL)

(上接第 117 页, Continued from page 117)

STUDY ON THE COEXTRACTION BEHAVIOUR OF Zr() AND TcO_4^- IN HNO_3 -30 % TBP/OK SYSTEM

OU YANG Ying-gen, LI Rui-xue, JIAO Hai-yang, ZHAO Ya-ping, LIN-Song

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

Abstract: The distribution ratios of Zr() and TcO_4^- between 30 % TBP/OK and aqueous solution of various concentrations Zr(), TcO_4^- and HNO_3 have been investigated. The results show that coextraction of Zr() and TcO_4^- has obvious mutual promotion effect — technetium in the form of anion TcO_4^- can coordinate with Zr() to form coextraction and promote extraction of Zr().

Key words: Zr(); TcO_4^- ; coextraction; distribution ratio