

钶系、镧系元素分离中新萃取剂的研究(V) —HCBMPPT 和 TBP 对铀的协同萃取

杭建忠¹ 曹卫国¹ 包伯荣^{1,2} 黄炜¹ 陈杰¹

1(上海大学 上海 201800)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 本文研究了 4-邻氯苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3(HCBMPPT)与中性萃取剂磷酸三丁酯(TBP)的甲苯溶液从硝酸介质中对铀(VI)的协同萃取。实验结果表明,其萃取分配比随萃取剂浓度、协萃剂浓度、盐析剂浓度及 pH 值的升高而增大。同时,对萃合物的化学组成及萃取机理进行了分析和讨论。

关键词 铀, 4-邻氯苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3, 磷酸三丁酯, 溶剂萃取

中图分类号 O614.62

随着核工业的发展,核废料的处理受到人们广泛重视。溶剂萃取法是废料处理中研究最为广泛的方法。寻找、设计和合成新型高效的萃取剂尤为重要。法国人认为 Am(III)比 Em(III)与软配位基 S、N 更容易形成共价键而产生分离选择性,这些带有极化共价影响的原子对镧系、钶系影响上的微小差别,为成功分离镧系和钶系提供了机会^[1]。近些年出现的含软配位原子 S、N 的萃取剂不仅用于超铀元素和镧系元素的萃取分离^[1,2],用于钶系元素、镧系元素的萃取分离^[3,4],同时也成功地分离了铀(VI)、钍(VI)元素,其分离系数可达 363^[5]。4-邻氯苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3(HCBMPPT)是一个含 S 同时又含 Cl 的萃取剂。文献[6]、[7]报道了 HCBMPPT 的合成及其对铀(VI)的萃取机理。由于磷酸三丁酯(TBP)是核工业应用最重要的萃取剂,因此,本文研究了 HCBMPPT/TBP/甲苯体系从硝酸介质中对铀(VI)的协同萃取。确定了协同萃取反应机理及协萃络合物的化学组成。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

722 分光光度计(上海第三分析仪器厂产品); HY4 调速多用振荡器(常州国华电器有限公司产品); 211 型数字 pH 计(美国 ORIN 公司); $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分析纯(中国医药集团上海化学试

剂公司); TBP 分析纯(中国医药集团上海化学试剂公司); HCBMPPT 纯度高于 98%^[6](本实验室合成),直接用于萃取实验。

1.2 实验方法

1.2.1 萃取剂的准备 将配制好的萃取剂甲苯溶液,在实验前用相应酸度和体积的水相(不含金属离子)震荡 10 min,使之预平衡。配制的水相在萃取前用复合 pH 电极测定其酸度。

1.2.2 分配比的测定 萃取在 10 mL 磨口离心试管中进行,有机相和水相的体积比为 2:5。在调速多用振荡器上震荡 30 min,有机相和水相经离心分离后,用偶氮砷(III)分光光度法分析水相铀浓度,差减法求出有机相中铀(VI)的浓度并计算其萃取分配比 D 。震荡平衡后用复合 pH 电极测定平衡后的 pH 值,实验均在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下进行。

2 结果

2.1 HCBMPPT 和 TBP 对铀(VI)的协萃条件

在 pH=2—3 范围内,单独的 TBP 对铀(VI)不萃取^[5]($D_2 \approx 0$),HCBMPPT 对铀(VI)的萃取效率亦很低^[7]($D_1 \approx 0$),但二者组成的协萃体系对铀(VI)具有一定的协同效应。HCBMPPT-TBP 对铀(VI)的协萃图如图 1 所示。由图 1 可见,当 $c[\text{HCBMPPT}]_{(0)} + c[\text{TBP}]_{(0)} = 0.2 \text{ mol/L}$ 时,协萃剂浓度在 0.01—0.03 mol/L 范围内,其萃取铀(VI)

第一作者:杭建忠,男,1966 年出生,2003 年于上海大学获硕士学位,主要研究方向为环境工程,副教授

通讯作者:曹卫国, Email:wgciao@mail.shu.edu.cn

收稿日期:2003-07-08,修回日期:2004-03-04

的分配比 (D) 为最高。因此, 对 HCBMPPT-TBP 协萃体系, 我们选择萃取剂浓度与协萃剂浓度之比为 0.1 : 0.01。

2.2 酸度对铀 (VI) 分配比的影响

水相酸度对铀 (VI) 萃取分配比的影响示于图 2。由图 2 可以看出, 铀 (VI) 萃取分配比随着水相 pH 值的升高而迅速增大。对 $\lg D$ -pH 进行线性回归, 求得直线斜率为 1.62, 相关系数为 0.996。实验还发现, 平衡 pH 值总略低于起始 pH 值, 这是由于萃取过程中 HCBMPPT 的氢质子被铀 (VI) 取代而释放出所致, 故萃取过程为阳离子交换反应。

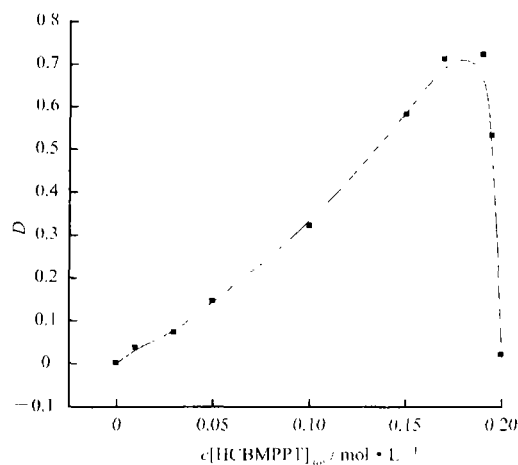


图 1 HCBMPPT 浓度对铀 (VI) 萃取分配比的影响

Fig. 1 Effect of HCBMPPT concentration on distribution ratio of uranium (VI)

$c[\text{HCBMPPT}]_{(o)} + c[\text{TBP}]_{(o)} = 0.2 \text{ mol/L}$
 $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.05$

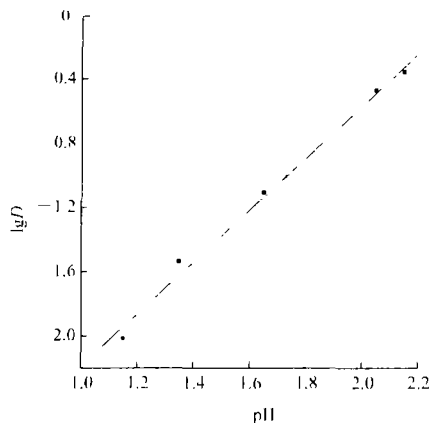


图 2 酸度对铀(VI)分配比的影响

Fig. 2 Effect of acidity on distribution ratio of uranium(VI)

$c[\text{HCBMPPT}]_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L}$, $c[\text{TBP}]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

2.3 HCBMPPT 浓度对铀 (VI) 分配比的影响

在恒定水相 pH 值为 2.05, TBP 浓度为 0.01 mol/L 条件下, HCBMPPT 浓度对铀 (VI) 萃取分配比的影响示于图 3。由图 3 可知, HCBMPPT 浓度升高, 分配比迅速上升。 $\lg D$ 和 $\lg[\text{HCBMPPT}]_{(o)}$ 为线性关系, 直线斜率为 1.48, 相关系数为 0.997。

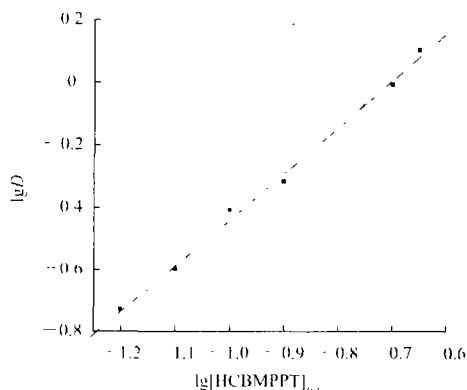


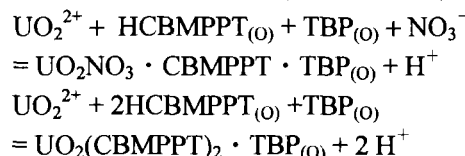
图 3 HCBMPPT 浓度对铀 (VI) 分配比的影响

Fig. 3 Effect of HCBMPPT concentration on distribution ratio of uranium (VI)

$c[\text{TBP}]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/L}$, $c(\text{UO}_2^{2+}) = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.05$

2.4 TBP 浓度对铀 (VI) 分配比的影响

在 HCBMPPT 浓度为 0.2 mol/L 条件下, TBP 浓度对铀 (VI) 分配比的影响示于图 4。由图 4 可见, 铀 (VI) 分配比随着 TBP 浓度增加而迅速升高。 $\lg D$ 对 $\lg[\text{TBP}]_{(o)}$ 作图是一条直线, 其斜率为 0.87, 相关系数为 0.998。根据实验结果, 可认为协萃体系在对铀 (VI) 的协同萃取所形成的萃合物中, 结合了一个 TBP 分子。因此可初步确定铀 (VI) 萃合物的可能化学组成为: $\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{CBMPPT} \cdot \text{TBP}$ 及 $\text{UO}_2(\text{CBMPPT})_2 \cdot \text{TBP}$ 。协萃体系的协同萃取反应为:



从萃合物 $\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{CBMPPT} \cdot \text{TBP}$ 及 $\text{UO}_2(\text{CBMPPT})_2 \cdot \text{TBP}$ 的化学组成来看, 前一个萃合物可看成是一个 TBP 分子取代了萃合物 $\text{UO}_2(\text{CBMPPT})_2$ 中一个 CBMPPT 分子而形成的, 为了满足电中性原理, 此时水中的 NO_3^- 也参加了络合。后一个萃合物可看成是由两个 CBMPPT 分子和一个 TBP 分子参加络合的结果。这与毛家骏等^[9]研究萃取剂 PMCBP、PMNBP、PMTFP、PMBP 及 PMAP 与协萃剂 TBP 协同萃取铀(VI)时的情况有所

不同。他们的实验结果显示,萃取剂 PMCBP 等与协萃剂 TBP 协同萃取铀(VI)时的 $\lg D - \lg [TBP]_{(o)}$ 的斜率均为 1, $\lg D - \lg [PMCBP]_{(o)}$ 的斜率为 2, 从而得出其萃合物组成为单一的 $UO_2A_2 \cdot TBP$ 。两者的不同是由于 HCBMPPT 是一个含有 S 原子独特结构的萃取剂。

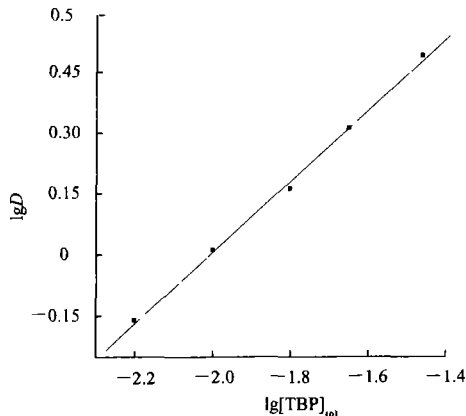


图 4 TBP 浓度对铀(VI)分配比的影响

Fig. 4 Effect of TBP concentration on distribution ratio of uranium(VI)

$c [HCBMPPT]_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(UO_2^{2+}) = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $pH = 2.05$

2.5 盐析剂对铀(VI)分配比的影响

在恒定 HCBMPPT 浓度为 0.1 mol/L、TBP 浓度为 0.01 mol/L、水相 pH 为 2.05 等条件下,盐析剂 NH_4NO_3 浓度对铀(VI)分配比的影响示于图 5。由图 5 可见,随着水相 NH_4NO_3 浓度的增加,铀(VI)的分配比迅速提高。说明盐析剂 NH_4NO_3 在 HCBMPPT-TBP 协萃体系萃取铀(VI)的过程中具有明显的盐析效应。

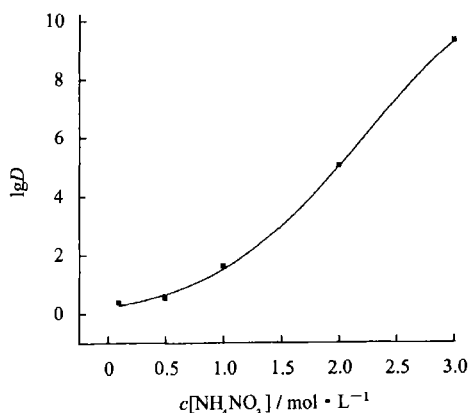


图 5 盐析剂浓度对铀(VI)分配比的影响

Fig. 5 Effect of salting-out agent concentration on distribution ratio of uranium(VI)

$c [HCBMPPT]_{(o)} = 0.1 \text{ mol/L}$, $c [TBP]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/L}$,
 $c(UO_2^{2+}) = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $pH = 2.05$

3 结论

HCBMPPT-TBP 协萃体系对铀(VI)的萃取具有一定的协同效应。这与余绍宁等^[5]用萃取剂 HCBMPPT-TBP 萃取铀(VI)时相似。在本实验条件下,该体系协同萃取铀(VI)的 $\lg D - \lg [HCBMPPT]_{(o)}$ 及 $\lg D - pH$ 的直线斜率分别为 1.48 和 1.62。这种非整数的斜率关系,说明萃合过程可能同时生成两种萃合物。另外, $\lg D$ 与 $\lg [TBP]_{(o)}$ 同样具有良好的线性关系,其直线斜率约为 0.87。因此可初步确定铀(VI)萃合物的可能化学组成为: $UO_2NO_3 \cdot CBMPPT \cdot TBP$ 及 $UO_2(CBMPPT)_2 \cdot TBP$ 。

参考文献

- 1 Ensor D D, Jarvinen G D, Smith B F. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998, 6(3): 439-445
- 2 Musikas C. Actinide/Lanthanide Separation Proceedings. Honolulu, Hawaii. 16—22, 1984. Singapore: World Scientific Publishing. 1985. 19
- 3 El-Reofy S A, Dessouky N A, Aly H F. Solvent Extr Ion Exch, 1993, 11(1): 19—32
- 4 Smith B F, Jarvinen G D, Jones M M, et al. Sol Extr Ion Exch, 1989, 7(5): 749—765
- 5 余绍宁, 包伯荣, 范正平, 等. 核技术, 2002, 25(3): 231—234
YU Shaoning, BAO Borong, FAN Zhengping, et al. Nucl Tech, 2002, 25(3): 231—234
- 6 YU Shaoning, BAO Borong. Nucl Sci Tech, 1999, 10(2): 125—128
- 7 曹卫国, 包伯荣, 黄炜, 等. 核技术, 2003, 26(1): 78—81
CAO Weiguo, BAO Borong, HUANG Wei, et al. Nucl Tech, 2003, 26(1): 78—81
- 8 杭建忠, 曹卫国, 包伯荣, 等. 核技术, 2003, 26(5): 397—399
HANG Jianzhong, CAO Weiguo, BAO Borong, et al. Nucl Tech, 2003, 26(5): 397—399
- 9 MAO Jiajun, JIA Weijie, SHAO Xingzhi, et al. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 1991, 147(2): 287-295

Study on new extractants for actinides and lanthanides separation (V)
——Synergistic extraction of U (VI) with HCBMPPT and TBP

HANG Jianzhong¹ CAO Weiguo¹ BAO Borong^{1,2} HUANG Wei¹ CHEN Jie¹

1 (Shanghai University, Shanghai 201800)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The synergistic extraction of U(VI) with HCBMPPT[4-(2-chloro)benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione] and TBP in toluene from nitric acid solution was studied. The result shows that the distribution ratio of U(VI) increases rapidly when the concentrations of HCBMPPT, TBP and the salting-out agent increase. Meanwhile, with the increasing of the aqueous phase pH, the distribution ratio of U(VI) also increases. The chemical composition of the synergistic extracted complexes and the mechanism of the synergistic extraction reaction were also discussed.

Key words U(VI), HCBMPPT, TBP, Solvent extraction

CLC O614.62