

# TBP萃取U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>的平衡研究 II. 铀(IV)在有机相中的临界浓度

胡景忻 丛晓红 卢瑛 孔令琴 徐向荣

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

测定了用30% TBP-煤油萃取铀(IV)时有机相中的临界浓度 $c(U(IV))_{max}$ 。研究结果表明: 温度升高, $c(U(IV))_{max}$ 线性增加; 硝酸浓度增加, $c(U(IV))_{max}$ 逐渐下降, 当 $c(HNO_3)=4\sim 5\text{ mol/L}$ 时, $c(U(IV))_{max}$ 降到最小, 然后再随硝酸浓度增加而缓慢上升; 同时还测定了U(IV)在30% TBP-其它稀释剂中的 $c(U(IV))_{max}$ ,  $c(U(IV))_{max}$ 随直链饱和脂肪烃的碳原子数的增加而迅速下降; 给出了与U(IV)和HNO<sub>3</sub>浓度有关的浓度临界曲线, 当硝酸起始浓度为3.0 mol/L、U(IV)起始临界浓度为0.158 mol/L时, 不形成第三相, 大于此浓度, 就会生成第三相。求得了两相体系中U(IV)和硝酸的分配比 $D(U(IV))$ 和 $D(H^+)$ , 并讨论了影响 $D(U(IV))$ 的一些因素。

关键词 U(IV) TBP 煤油 稀释剂 临界浓度 $c(U(IV))_{max}$

中图分类号 TL · 241.1

文献[1]报道了30% TBP萃取U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>时, U(IV)浓度、HNO<sub>3</sub>浓度和U(VI)浓度以及各类稀释剂对形成第三相的影响。本工作在上述基础上, 测定了萃取至有机相中U(IV)的临界浓度 $c(U(IV))_{max}$ (也可称极限溶解度或最大浓度), 并研究了影响 $c(U(IV))_{max}$ 的一些因素; 同时研究了在30% TBP萃取U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>时, 影响U(IV)在两相分配的各种因素。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、仪器和分析方法

同文献[1]

### 1.2 实验方法

1.2.1 萃取平衡及各相中浓度的测定 加入等体积U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>溶液和30% TBP-煤油(或其它稀释剂)于具塞刻度离心试管中, 置试管于20℃恒温振荡器振荡30 min, 离心分相, 记取各相的体积, 分别测定水相和有机相中HNO<sub>3</sub>和U(IV)的浓度, 其中有机相用蒸馏水反萃

收稿日期: 1998-04-23 收到修改稿日期: 1999-01-21

胡景忻: 男, 62岁, 核化学化工专业, 研究员, 博士生导师

后进行测定。由平衡有机相中 U(IV) 或 HNO<sub>3</sub> 浓度与平衡水相中 U(IV) 或 HNO<sub>3</sub> 浓度之比求得相应的分配比。

**1.2.2 临界浓度( $c(U(IV))_{\max}$ )的测定** 加入等体积 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 溶液和 30% TBP-煤油(或其它稀释剂)于具塞刻度离心试管中进行萃取平衡, 离心并分出水相。将盛重有机相(重相)和轻有机相(轻相)的试管置于恒温槽中, 当温度达到平衡后, 逐滴加入与该酸浓度下平衡的、相同温度的 30% TBP-煤油(或其它稀释剂), 直至两相合为一相。测定此时有机相中铀(IV)的临界浓度  $c(U(IV))_{\max}$  和硝酸浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $c(U(IV))_{\max}$ 的影响因素

**2.1.1  $c(U(IV))_{\max}$  与酸度和温度的关系** 分别在不同的起始硝酸浓度  $c(H^+)_{(a,0)}$  和温度下, 用 30% TBP-煤油萃取 0.412 mol/L U(IV), 测得的  $c(U(IV))_{\max}$  示于图 1。由图 1 可知, 在固定温度下,  $c(U(IV))_{\max}$  随起始硝酸浓度增加而缓慢减少, 随后再缓慢上升,  $c(U(IV))_{\max}$  最低值大致在起始硝酸浓度 4~5 mol/L 处, 这与 Kolarik<sup>[2]</sup>结果相似(文献[2]中,  $c(U(IV))_{\max}$  的最低值在平衡水相酸度 2~3 mol/L 处)。从图 1 还可以看出, 在一定起始硝酸浓度下,  $c(U(IV))_{\max}$  随温度的升高而增大。当起始硝酸浓度为 3.0 mol/L 时,  $c(U(IV))_{\max}$  与温度的关系示于图 2。从图 2 看出,  $c(U(IV))_{\max}$  与温度呈线性关系。其它硝酸浓度下的  $c(U(IV))_{\max}$  与温度也呈线性上升关系, 其线性方程( $c(U(IV))_{\max} = at + b$ )的参数( $a$  和  $b$ )列入表 1 中。因此, 为了防止形成第三相, 提高萃取温度, 是可选择的条件之一。

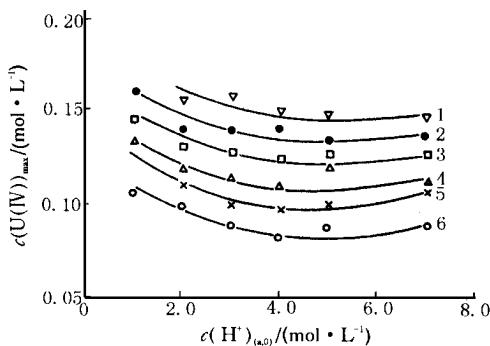


图 1 30% TBP-煤油萃取 0.412 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 时,  $c(U(IV))_{\max}$ - $c(H^+)_{(a,0)}$  的关系

Fig. 1 Relation of  $c(U(IV))_{\max}$  vs  $c(H^+)_{(a,0)}$  in extraction of 0.412 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> by 30% TBP-kerosene  
t/ : 1—40, 2—35, 3—30, 4—25,  
5—20, 6—15

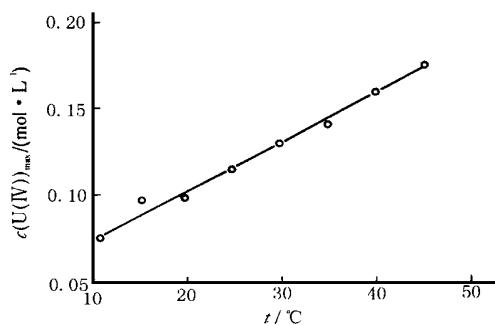


图 2 30% TBP-煤油萃取 0.412 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-3.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 时,  $c(U(IV))_{\max}$ - $t$  的关系

Fig. 2 Relation of  $c(U(IV))_{\max}$  vs  $t$  in extraction of 0.412 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-3.0 mol/L HNO<sub>3</sub> by 30% TBP-kerosene

表1  $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 与温度的线性关系Table 1 The liner relation between  $c(\text{U(IV)})_{\max}$  and temperature in 30% TBP-kerosene

$c(\text{H}^+)(\text{a}, 0)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$a \times 10^{-3}$	$b$	$\gamma$ (correlation coefficient)
1.0	2.48	0.0738	0.951
2.0	2.18	0.0661	0.996
3.0	2.82	0.0453	0.994
4.0	3.16	0.0333	0.990
5.0	2.53	0.0503	0.992
7.0	2.49	0.0534	0.989

注(note):  $c(\text{U(IV)})_{\max} = 0.412 \text{ mol/L}$

**2.1.2  $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 与稀释剂的关系** 采用30% TBP-其它稀释剂萃取3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ -0.754 mol/L  $\text{U(IV)}$ ,  $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 和有机相内硝酸浓度的测定结果列入表2。由表2可知,  $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 随直链饱和烃的碳原子数的增加而迅速下降, 这与 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 在30% TBP-直链饱和烃的最大溶解度 $c(\text{Pu(IV)})_{\max}$ 与碳原子数的关系很相似<sup>[3]</sup>。加氢煤油是以12个碳原子为主的烷烃混合物, 它的 $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 值比正十二烷的要略大一些。而10个碳原子的十氢萘的 $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 比正癸烷的要大很多。这再一次说明环烷烃为稀释剂时, 通常不容易形成第三相。由表2也可以得知, 除正己烷外, 相同稀释剂中有机相内含酸较高时, 其 $c(\text{U(IV)})_{\max}$ 则较低, 并随碳原子数增加, 其影响加大。

表2 30% TBP-烷烃中的 $c(\text{U(IV)})_{\max}$ Table 2  $c(\text{U(IV)})_{\max}$  in 30% TBP-hydrocarbon

稀释剂(diluent)	$c(\text{U(IV)})_{\max}^1$	$c(\text{H}^+)^1$	$c(\text{U(IV)})_{\max}^2$	$c(\text{H}^+)^2$
正己烷( <i>n</i> -hexane)	0.313	0.39	0.325	0.43
正庚烷( <i>n</i> -heptane)	0.263	0.31	0.250	0.46
正癸烷( <i>n</i> -decane)	0.169	0.26	0.137	0.53
正十二烷( <i>n</i> -dodecane)	0.138	0.25	0.087	0.55
正十四烷( <i>n</i> -tetradecane)	0.106	0.26	0.054	0.51
正十六烷( <i>n</i> -hexadecane)	0.063	0.28	0.020	0.44
十氢萘(decahydronaphthalene)	0.319	0.33	0.328	0.43
煤油(kerosene)	0.153	0.26	0.115	0.48

注(notes):  $c(\text{U(IV)})_{\max} = 0.754 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}^+)_0 = 3.0 \text{ mol/L}$ , 25 ; 1) 用不含 $\text{HNO}_3$ 的30% TBP-稀释剂滴加至轻、重有机相消失为止时的测得值(V values determined after the dropwise addition of 30% TBP-diluent to the organic phase till the disappearance of heavy organic phase and light organic phase); 2) 与3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ 平衡后的30% TBP-稀释剂滴加至轻、重有机相消失为止时的测得值(V values determined after the dropwise addition of 30% TBP-diluent, which was equilibrated with 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ , to the organic phase till the disappearance of heavy organic phase and light organic phase)。

## 2.2 临界曲线

根据  $c(U(IV))_{max}$  值和文献[1]中表 1 的相应数据可以得出一组  $HNO_3$  和  $U(IV)$  的对应临界浓度, 由一组临界点组成的一条曲线, 称之为临界曲线并示于图 3。其中曲线 1 是起始硝酸浓度与起始  $U(IV)$  浓度的临界线。曲线 2 是平衡的水相硝酸浓度与平衡水相  $U(IV)$  浓度的临界曲线。在临界曲线上方, 当在 20%、30% TBP-煤油萃取  $U(IV)$  和  $HNO_3$  时, 就形成第三相。在临界曲线的下方, 则不形成第三相, 是正常的两相萃取体系。由图 3 可知, 酸度越高, 形成第三相的  $U(IV)$  浓度越低。当起始  $HNO_3$  浓度为 3.0 mol/L 时、 $U(IV)$  起始浓度为 0.158 mol/L 时, 不形成第三相, 超过此值时, 就会形成第三相。

## 2.3 分配比与其影响因素的关系

**2.3.1 分配比与  $HNO_3$  和  $U(IV)$  浓度关系** 通常对于一定的起始铀浓度, 分配比  $D(U(IV))$  随萃取体系的硝酸浓度增加而增加。当  $c(U(IV))_{(a,0)} = 0.083 \text{ mol/L}$  时,  $D(U(IV))$  随硝酸浓度增加而上升的曲线示于图 4。 $D(U(IV))$  与起始  $U(IV)$  浓度的关系示于图 5。由图 5 可知, 在不形成第三相的条件下,  $c(H^+)_{(a,0)} = 1.0 \text{ mol/L}$  时, 随  $U(IV)$  浓度增加,  $D(U(IV))$  略有增加;  $c(H^+)_{(a,0)} = 2.0 \text{ mol/L}$  时, 随  $U(IV)$  浓度增加而下降。在酸度较低时,  $D(U(IV))$  随起始铀浓度增加而增加, 这可用铀的硝酸盐的自盐析作用来解释<sup>[4]</sup>。在酸度较高时, 虽然仍有硝酸铀(IV)的自盐析作用, 但同时有机相中的铀量较大, 自由 TBP 浓度下降, 因此随铀浓度增加,  $D(U(IV))$  则下降。

**2.3.2 分配比与稀释剂的关系** 30% TBP-其它稀释剂萃取 3.0 mol/L  $HNO_3$ -0.246 mol/L  $U(IV)$  时的铀、酸分配比列入表 3。实验所用稀释剂按结构大致可以分成三类, 第一类是苯及其衍生物和环烷烃, 第二类是氯仿和四氯化碳, 第三类是直链饱和脂肪烃。由表 3 可知, 以第一类化合物为稀释剂时,  $D(H^+)$  和  $D(U(IV))$  变化不大。尽管这类化合物中氯苯的介电常数最高, 但这类化合物的介电常数影响似乎不大。第三类化合物除煤油, 随碳原子数增加,  $D(H^+)$  变化不大, 但  $D(U(IV))$  则随之增加。这类化合物的介电常数也是随碳原子数增加而增加, 故  $D(U(IV))$  似乎与介电常数有关。煤油为稀释剂的  $D(U(IV))$  比正十二烷为稀释剂的要低。以第二类化合物为稀释剂时,  $D(H^+)$  和  $D(U(IV))$  比另外两类化合物的小, 可能是这类化合物的结构与其它两类化合物结构有明显差别有关。至于氯仿为稀释剂时,  $D(H^+)$  和  $D(U(IV))$  最小, 这是由 TBP 中的磷氧键上的氧与  $CHCl_3$  形成氢键, 降低了 TBP 萃取性能的缘故。

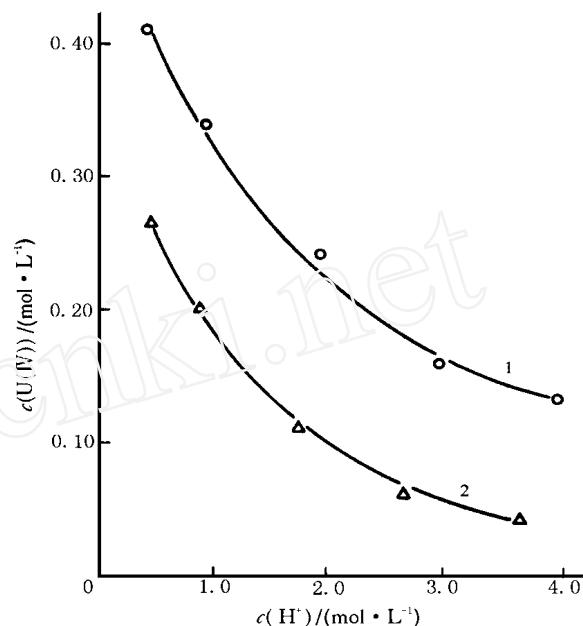


图 3 30% TBP-煤油萃取  $U(NO_3)_4$  的临界曲线

Fig. 3 Critical curves of  $U(NO_3)_4$  extraction by 30% kero sene

1—起始水相  $HNO_3$  和  $U(IV)$  浓度 (Aqueous initial concentration of  $HNO_3$  and  $U(IV)$ ); 2—平衡水相  $HNO_3$  和  $U(IV)$  浓度 (Aqueous equilibrium concentration  $HNO_3$  and  $U(IV)$ )

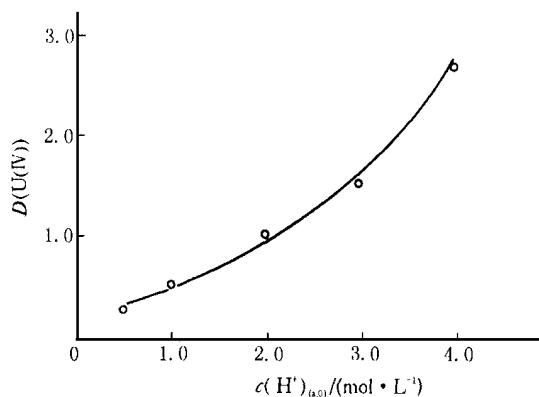


图4 30% TBP-煤油萃取0.083 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>时,  $D(U(IV))$ - $c(H^+)_ {(a,0)}$  的关系

Fig. 4 Relation of  $D(U(IV))$  vs  $c(H^+)_ {(a,0)}$  in extraction of 0.083 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> by 30% TBP-kerosene

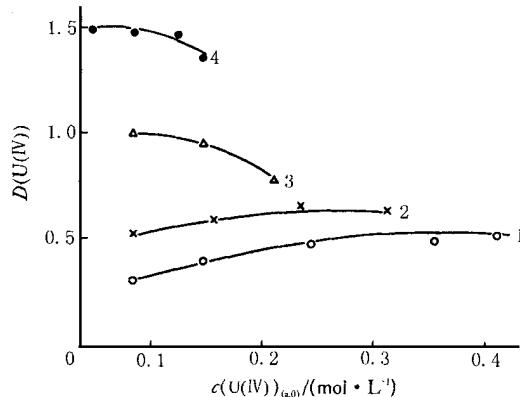


图5 30% TBP-煤油萃取U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>时,  $D(U(IV))$ - $c(U(IV))_ {(a,0)}$  的关系

Fig. 5 Relation of  $D(U(IV))$  vs  $c(U(IV))_ {(a,0)}$  in extraction of U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> by 30% TBP-kerosene

$c(HNO_3)_ {(a,0)} / (mol \cdot L^{-1})$ : 1—0.5, 2—1.0, 3—2.0, 4—3.0

表3 30% TBP-稀释剂萃取U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>的分配比

Table 3 Distribution ratio of U(IV) and HNO<sub>3</sub> in extraction of U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> by 30% TBP-diluent

稀释剂(diluent)	介电常数 (dielectric constant)	$D(H^+)$	$D(U(IV))$
苯(benzene)	2.284	0.16	1.05
甲苯(toluen)	2.379	0.17	0.97
二甲苯(dimethyl benzene)	2.568	0.18	0.95
氯苯(chlorobenzene)	5.708	0.16	0.94
环己烷(cyclohexane)	2.02	0.16	0.92
十氢萘(decahydronaphthalene)	2.197	0.15	1.02
氯仿(chloroform)	4.806	0.09	0.14
四氯化碳(carbon tetrachloride)	2.238	0.15	0.74
正己烷( <i>n</i> -hexane)	1.890	0.17	0.87
正庚烷( <i>n</i> -heptane)	1.948	0.16	0.88
正癸烷( <i>n</i> -decane)	2.002	0.16	1.05
正十二烷( <i>n</i> -dodecane) <sup>1)</sup>	2.015	0.15	1.68
正十四烷( <i>n</i> -tetradecane) <sup>1)</sup>		0.16	1.99
正十六烷( <i>n</i> -hexadecane) <sup>1)</sup>	2.06	0.16	2.14
煤油(kerosene) <sup>1)</sup>		0.17	1.55

注(notes): 3.0 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.246 mol/L U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,  $t=20^\circ\text{C}$ ; 1) 形成第三相。分配比由重相和轻相中的硝酸或铀的平均浓度与水相中的硝酸或铀的浓度之比求得。平均浓度由下式求得:  $[c(h)v(h)+c(l)v(l)]/[v(h)+v(l)]$ 。其中,  $c(h)$  和  $c(l)$  分别为溶质在重相和轻相的浓度,  $v(h)$  和  $v(l)$  分别为重相和轻相的体积。(Third phase was formed. Distribution ratio can be calculated with the average concentration of HNO<sub>3</sub> or U in heavy organic phase and light organic phase divided by the concentration of HNO<sub>3</sub> or U in aqueous solution. Average concentration of HNO<sub>3</sub> or U is calculated as follow:  $[c(h)v(h)+c(l)v(l)]/[v(h)+v(l)]$ . Where:  $c(h)$  and  $c(l)$  are concentration of HNO<sub>3</sub> or U in heavy organic phase and light organic phase, respectively.  $v(h)$  and  $v(l)$  are volume of heavy organic phase and light organic phase, respectively)

### 3 结 论

(1) 在采用 30% TBP-煤油萃取  $\text{U}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3$  时,  $c(\text{U(IV)})_{\max}$  随温度线性增加。 $c(\text{U(IV)})_{\max}$  先随酸度增加而下降, 随后再上升。最低点在起始硝酸浓度 4~5 mol/L 处。在不同稀释剂的 30% TBP 中,  $c(\text{U(IV)})_{\max}$  随稀释剂直链烷烃的碳原子数增加而迅速下降。有机相内含酸量也影响  $c(\text{U(IV)})_{\max}$ , 相同稀释剂体系中, 含酸量较大的,  $c(\text{U(IV)})_{\max}$  则稍低。

(2) 30% TBP-煤油在 20℃ 下, 萃取  $\text{U(IV)}$  和  $\text{HNO}_3$  的临界曲线上方的体系, 会形成第三相; 萃取临界曲线下方的体系, 则不会形成第三相。起始硝酸浓度为 1.0 和 3.0 mol/L 时, 开始出现第三相,  $\text{U(IV)}$  的起始浓度分别为 0.340 和 0.158 mol/L。

(3) 30% TBP-煤油萃取  $\text{U}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3$ , 在不形成第三相时, 起始硝酸浓度  $c(\text{HNO}_3)_{(a,0)}$  1.0 mol/L,  $D(\text{U(IV)})$  随起始  $\text{U(IV)}$  浓度增加而缓慢增加,  $c(\text{HNO}_3)_{(a,0)}$  在 2.0~4.0 mol/L 时, 随起始  $\text{U(IV)}$  浓度增加而下降。30% TBP-其它稀释剂萃取  $\text{U}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3$  时,  $D(\text{U(IV)})$  在氯仿中最小。在稀释剂为直链饱和脂肪烃时,  $D(\text{U(IV)})$  随碳原子数的增加而增加。对于苯及其衍生物和环烷烃等稀释剂,  $D(\text{U(IV)})$  变化不大。

### 参 考 文 献

- 胡景忻, 丛晓红, 卢瑛, 等. TBP 萃取  $\text{U}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{HNO}_3$  的平衡研究 I. 形成第三相的研究. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 65
- Kolarik Z. The Formation of a Third Phase in the Extraction of  $\text{Pu(IV)}$ ,  $\text{U(IV)}$  and  $\text{Th(IV)}$  Nitrates With Tributyl Phosphate in A lkane Diluents Proc Int Solvent Extraction Conference, Toronto, 1977
- 于恩江, 刘黎明, 黄怀安. 磷酸三丁酯萃取钚(IV)时生成第三相的研究. 核化学与放射化学, 1986, 8(3): 134
- Kolarik Z, Tachimori S, Nakashima T. Extraction of  $\text{U(IV, VI)}$ ,  $\text{Pu(III)}$  and Nitric Acid by 30% TBP in Dodecane Solv Extr Ion Exch, 1984, 2(4&5): 607

## STUDY ON EXTRACTION EQUILIBRIUM OF $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ AND $\text{HNO}_3$ WITH TBP II. CRITICAL CONCENTRATION OF URANIUM (IV) IN ORGANIC PHASE

Hu Jingxin Cong Xiaohong Lu Ying Kong Lingqin Xu Xingrong

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

### ABSTRACT

The critical concentration of uranium (IV),  $c(\text{U(IV)})_{\max}$ , in pregnant organic phase is de-

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>